



Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie.

Pierre-Marie Gassin

► To cite this version:

Pierre-Marie Gassin. Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie.. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT: . tel-00852294

HAL Id: tel-00852294

<https://theses.hal.science/tel-00852294>

Submitted on 20 Aug 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : **89 -2013**

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

ED52 Physique et Astrophysique de Lyon

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 21/06/2013

par

GASSIN Pierre-Marie

Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie.

Directeur de thèse : Pierre-François Brevet

JURY: Véronique PIMIENTA, rapporteur
Vincent RODRIGUEZ, rapporteur
Thierry BIBEN, examinateur
Jerzy Jozef ZAJAC, examinateur
Stéphane BOURG, examinateur
Olivier DIAT, co-encadrant
Pierre-François BREVET, directeur de thèse

Cette thèse a été financée par le CEA :



Le travail de thèse s'est déroulé principalement à L'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)



et également en partie à l'Institut Lumière Matière (UMR 5306) et au centre nanoptec de Lyon :



Merci !!

Après 8 années en tant qu'enseignant dans le secondaire, cette thèse fut un choix, qui pourra s'avérer, seul l'avenir le dira, comme une belle parenthèse dans le milieu de la recherche ou comme une nouvelle orientation professionnelle. Ce choix fut motivé par le plaisir de la science et après ces 3 années, j'en suis pleinement satisfait!

J'aimerais donc remercier par ces quelques lignes toutes les personnes et les institutions qui, d'une manière ou d'une autre, ont permis à cette thèse d'avoir lieu, tant d'un point de vue humain que d'un point de vue scientifique. Tout d'abord, merci à l'éducation nationale de m'avoir accordé ce détachement de 3 ans et au CEA d'avoir accepté ma candidature et financé ce travail.

Je remercie ensuite mes directeurs de thèse Olivier Diat et Pierre-François Brevet, pour la confiance, et la liberté qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail. Je remercie aussi les personnes suivantes qui ont beaucoup comptées pour leur contribution respective à ce travail via notamment de nombreuses discussions scientifiques: Jean-François Dufrêche dont le point de vue est toujours très éclairé dans tous les domaines, Emmanuel Benichou pour son accueil et son aide sur la manip SHG du centre nanoptec, Daniel Meyer et Guilhem Arrachart pour leur point de vue de « chimiste », Pierre Bauduin, Laurent Couston. Enfin, merci également à Fabrice Canto et Alban Jonchère avec qui j'ai développé la manip SHG à l'ICSM.

Merci également aux deux directeurs successifs de l'ICSM, Thomas Zemb et maintenant Stéphane Pellet-Rostaing, qui m'ont de près ou de loin apporté leur soutien spontané et enthousiaste. Je remercie aussi tous ceux qui font qu'il y a une vie pleine de bonne humeur au laboratoire et que j'ai eu le plus grand plaisir à côtoyer : Luc, Damien, Jonathan, Benoit, Thibault, Julien, Fanny, Jimmy, Arnault, Henri-Pierre, Sandrine... avec une pensée toute particulière pour ceux qui ont participé avec moi à l'organisation du colloque des jeunes sociétaires de la SFEN : Camille, Sabah, Aude, Stéphanie, Cyril, Raphael, Grégory.

Un grand merci enfin à toute ma famille, et le dernier mot sera pour Gaëlle, dont cette thèse peut être vue comme un tome 2 de la sienne et dont il serait illusoire de vouloir discriminer sa contribution de la mienne...

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : Introduction	13
1.1 Contexte et motivation	13
1.2 Sonder l'interface macroscopique pendant le transfert de matière	14
1.3 Objectif.....	15
1.4 Bibliographie.....	16
 Chapitre 2 : Techniques d'investigations des interfaces liquides.....	19
2.1 Les mesures de tension interfaciale	19
2.1.1 Définition de la tension interfaciale	19
2.1.2 Relation entre tension interfaciale et concentration surfacique	20
2.1.3 Mesure en cuve de Langmuir : étude de films à l'interface air/liquide	21
2.1.3.1 Principe de la cuve de Langmuir.....	21
2.1.3.2 Couplage de la cuve avec un microscope à angle de Brewster	23
2.1.4 Mesure de tension interfaciale par la technique de la goutte pendante.....	24
2.1.4.1 Principe de la mesure	24
2.1.4.2 Le tensiomètre commercial Kruss.....	26
2.1.4.3 Fabrication d'un tensiomètre « maison »	26
2.2 Intérêt et apport de l'optique non linéaire	33
2.2.1 Introduction à l'optique non linéaire.....	33
2.2.1.1 Terme d'ordre 1:	34
2.2.1.2 Termes d'ordre 2:	35
2.2.1.3 Propriétés du tenseur $\chi^{(2)}$	35
2.2.1.4 Champ généré dans l'approximation dipolaire électrique	38
2.2.2 Origine microscopique de la SHG	40
2.2.2.1 Le tenseur d'hyperpolarisabilité d'une molécule.....	40
2.2.2.2 Lien entre le tenseur de susceptibilité et le tenseur d'hyperpolarisabilité :	40

2.2.3 Les montages expérimentaux mis en œuvre	41
2.2.3.1 Montage expérimental en incidence oblique	42
2.2.3.2 Profilométrie	45
2.3 Bibliographie.....	47
 Chapitre 3 : Cinétique de transfert du TritonX-100 à une interface Liq/Liq	49
3.1 Etude des états d'équilibre du système eau/TritonX-100/dodécane	50
3.1.1 Etude du coefficient de partage : K_p	50
3.1.1.1 Définition	50
3.1.1.2 Méthode expérimentale.....	51
3.1.2 Etude de l'isotherme d'adsorption	54
3.2 Evolution de la tension interfaciale.....	56
3.2.1 Transfert du Triton du dodécane vers l'eau	57
3.2.2 Transfert du Triton de l'eau vers le dodécane.....	59
3.3 Modèles théoriques pour expliquer l'évolution de la tension interfaciale	60
3.3.1 Modèle de transfert contrôlé par la diffusion.....	61
3.3.1.1 Description du modèle	61
3.3.1.2 Validation du code numérique	63
3.3.1.3 Comparaison entre le modèle de transfert contrôlé par la diffusion et les données expérimentales.....	64
3.3.2 Modèle de transfert contrôlé par la diffusion et une étape cinétique	68
3.3.2.1 Présentation du modèle	68
3.3.2.2 Etudes du cas où la cinétique de l'interface devient très rapide	70
3.3.2.3 Etudes de cas pour lequel un côté de l'interface est contrôlé par la diffusion et l'autre côté par l'étape cinétique	73
3.3.2.4 Comparaison des données expérimentales avec le modèle mixte.....	76
3.4 Conclusion	77
3.5 Bibliographie.....	77

Chapitre 4 : Profilométrie SHG, dynamiques interfaciales d'agrégats	79
4.1 Les chromophores hémicyanines	79
4.2 Etude de profilométrie SHG	81
4.2.1 Les résultats expérimentaux.....	81
4.2.2 Le modèle théorique de profilométrie SHG.....	83
4.2.2.1 Description d'un faisceau gaussien.....	83
4.2.2.2 Modèle d'interface avec susceptibilité non linéaire de surface	85
4.2.3 Comparaison du modèle avec les mesures de profilométrie.....	87
4.2.3.1 Interface nue.....	87
4.2.3.2 Interface dodécane/sDiA dans l'eau	89
4.2.4 Perspectives.....	94
4.3 Détermination des mouvements d'agrégats sur une interface air/liquide: analyse des autocorrélations du signal SHG	96
4.3.1 Introduction.....	96
4.3.2 Définition de la fonction d'autocorrélation.....	97
4.3.3 Le modèle théorique d'autocorrélation SHG	99
4.3.4 Résultats expérimentaux: analyse du film de DiA.....	105
4.3.4.1 Protocole expérimental	105
4.3.4.2 Analyse des isothermes de Langmuir	106
4.3.4.3 Analyse du signal SHG moyen à diverses étapes de compression ..	107
4.3.4.4 Analyses des autocorrélations au cours de la compression du film.	108
4.3.4.5 Variations des temps d'écoulement et de diffusion	111
4.3.4.6 Variations du paramètre N	112
4.3.4.7 Autocorrélations SHG: DiA dispersé dans le méthanol.....	115
4.4 Conclusion	116
4.5 Bibliographie.....	117
 Chapitre 5 : La PalmitateLuciferine, un extractant mimétique.....	119
5.1 La molécule Luciferine	119
5.1.1 Une molécule complexante.....	120
5.1.2 Réponse non linéaire : Etude du signal de diffusion hyper Rayleigh.	121
5.1.2.1 Protocole expérimental	121

5.1.2.2	Traitement des données HRS et résultats.....	122
5.2	Synthèse de la PalmitateLuciférine.....	123
5.3	Etude de la PalmitateLuciferine en cuve de Langmuir	124
5.3.1	Isothermes de pression de surface.....	125
5.3.2	Observation du film par microscopie à angle de Brewster (BAM)	126
5.3.3	Evolution du signal SHG au cours de la formation du film.....	127
5.3.4	Orientation de la PalmitateLuciferine à forte densité moléculaire.....	129
5.3.4.1	Etudes des courbes SHG résolues en polarisation	129
5.3.4.2	Détermination de l'orientation à l'interface de la molécule.....	132
5.4	Conclusion	136
5.5	Bibliographie.....	137

Chapitre 6 : Etude d'une malonamide aux interfaces air/liquide et liq/liq139

6.1	Introduction.....	139
6.2	Etude d'une monocouche de malonamide à une interface air/liquide	140
6.2.1	Etude des isothermes de pression de surface	141
6.2.1.1	Cas d'une sous-phase d'eau pure	141
6.2.1.2	Cas d'une sous-phase acide.....	142
6.2.2	Mesure couplée SHG/pression de surface	143
6.2.2.1	Cas d'une sous phase d'eau pure	143
6.2.2.2	Cas d'une sous phase d'eau acide	145
6.2.2.3	Signal SHG résolu en polarisation	146
6.2.2.4	Interprétation de l'évolution du signal SHG durant la compression	147
6.3	Etude de la malonamide à une interface liquide/liquide	148
6.3.1	Etude de la tension interfaciale	148
6.3.1.1	Etats d'équilibres.....	148
6.3.1.2	Dynamique de transfert.....	150
6.3.1.3	Modèle théorique de dynamique de transfert.....	151
6.3.2	Etude du signal d'optique non linéaire	156
6.3.2.1	Protocoles expérimentaux	156
6.3.2.2	Etats d'équilibres.....	158
6.3.2.3	Evolution du signal SHG après ajout de DMDBTDMA	161

6.3.2.4 Comparaison des protocoles A et B : étude du transfert dans le cas de dépôt de solution homogène	166
6.3.2.5 Interprétation des résultats	167
6.4 Conclusion	170
6.5 Bibliographie.....	171
 Chapitre 7 : Conclusion et perspectives.....	173
 ANNEXES	177

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Contexte et motivation

L'extraction Liquide/Liquide (L-L) est développée pour de nombreuses applications industrielles¹ telles que les procédés d'extractions minières, de séparation pour le recyclage de métaux stratégiques²⁻⁴, toxiques⁵ et /ou nucléaires^{6,7}, en pharmacologie^{8,9} en cosmétique ou dans le domaine alimentaire pour extraire ou enrichir des préparations en principes actifs^{10,11}. Ce procédé de séparation utilise la différence de solubilité des solutés dans des phases liquides non miscibles. L'objectif est de transférer sélectivement un soluté d'une phase vers l'autre. Le couplage avec une molécule appelée extractant ou ligand, soluble dans la phase finale peut permettre d'optimiser ce transfert. En effet, l'utilisation de molécules extractantes augmente l'affinité du soluté avec le solvant d'extraction. Un procédé d'émulsification dans des colonnes de géométrie ajustée¹² permet alors d'augmenter considérablement la surface de contact, que nous appellerons par la suite « interface macroscopique », entre les deux phases. Grâce à ce type de procédé, la probabilité de transfert du soluté est accrue sans pour autant modifier le bilan thermodynamique.

Bien que ce soit un procédé mature et très répandu, l'extraction L-L reste un processus complexe dont les mécanismes^{13,14} et les phénomènes physico-chimiques sous-jacents sont encore mal connus, en particulier aux interfaces. Ce manque de connaissance limite par exemple la modélisation de la cinétique de transfert qui peut avoir une importance cruciale dans le choix des fonctions chimiques des molécules extractantes. Dans de nombreux cas, la diffusion des espèces vers l'interface semble le mécanisme limitant la cinétique globale de transfert, et c'est l'une des raisons pour laquelle les ingénieurs s'attachent à développer des procédés d'émulsification et de séparation assez sophistiqués. Par contre, lorsque les procédés deviennent plus sélectifs, les mécanismes interfaciaux, que l'on pourrait qualifier de « mécanismes de reconnaissances », deviennent prédominants. Cette reconnaissance s'établit alors par une coordination plus ou moins forte entre l'espèce à extraire et le ligand. De plus, il a été observé que des mécanismes d'auto-association des extractants en petits agrégats présents en phase organique (voir Figure 1) jouent un rôle essentiel dans l'efficacité de l'extraction¹⁵⁻¹⁸ et certainement dans la cinétique d'extraction. En effet, ces agrégats peuvent être considérés comme des nano-environnements présentant une plus grande probabilité de

coordination du soluté que dans le solvant organique. Il semble probable que ces agrégats, plus ou moins compacts ou éclatés¹⁹ suivant les conditions physicochimiques, sont formés à l'interface macroscopique. Leurs structures supramoléculaires dépendent alors de la structure chimique de l'extractant mais également des espèces solubilisées. Dans les modèles thermodynamiques récents²⁰, il est considéré que ces agrégats constituent, à l'équilibre, une surface d'échange supplémentaire, appelé « interface microscopique ». La Figure 1 présente de façon imagée ces deux interfaces « microscopiques » et « macroscopique » explicitées ci dessus.

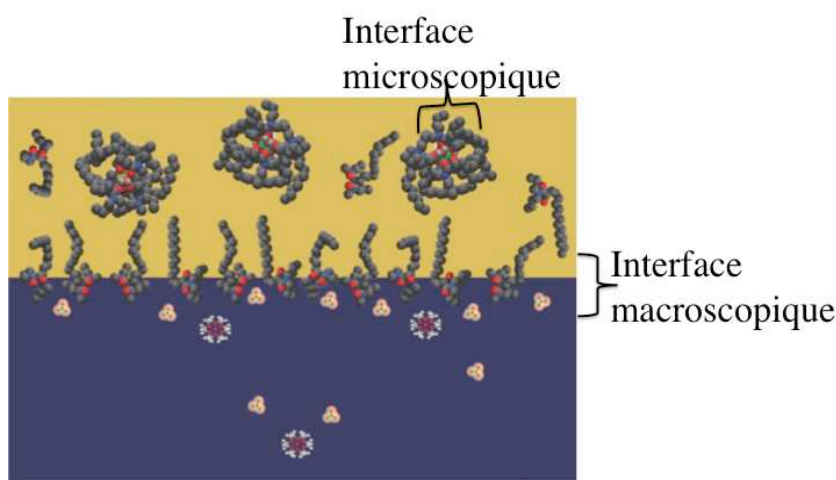


Figure 1. Structures macromoléculaires d'extractants au voisinage d'une interface eau(bleu)/huile(jaune) (source de l'image Ph. Guilbaud).

1.2 Sonder l'interface macroscopique pendant le transfert de matière

Au cours d'un processus de transfert, il semble probable que ces agrégats se forment ou se désassemblent à l'interface « macroscopique » en conjonction avec la déshydratation et la solvation des espèces. C'est dans ce contexte que, ce sujet de thèse se propose d'explorer cette interface macroscopique qualifiée d'active, de un ou deux nanomètres d'épaisseur entre la phase aqueuse et la phase organique. De nombreux phénomènes physico-chimiques sont susceptibles de s'y produire durant un transfert de matière à travers elle. En effet, premièrement, des mécanismes d'hydrodynamique et de diffusion, vont permettre le transport des espèces chimiques des milieux volumiques vers cette interface. Des phénomènes de transport latéral sur l'interface par des effets de type Marangoni²¹ peuvent également être présents. Ensuite, des étapes physico-chimiques telles que l'adsorption, la désorption,

l'agrégation, la complexation vont entrer en jeu sur cette interface. Durant ces étapes, l'interface elle-même va pouvoir se modifier, ce qui peut se traduire par des changements de la tension interfaciale^{22,23}. Le couplage entre ces divers phénomènes de transport et d'auto-organisation peut également rendre instable l'interface. On parlera alors par exemple, d'instabilité de type Chemo-Marangoni²⁴, Benard-Marangoni²⁵, ou encore d'instabilité de Saffman-Taylor²⁶. Ces instabilités vont se traduire par des oscillations de la tension interfaciale²⁷ pour l'effet Benard-Marangoni, la formation de domaines sur l'interface²⁸ dans le cas d'effet Chemo-Marangoni, ou encore la formation de « doigt de liquide » dans le cas de l'instabilité de Saffman-Taylor²⁹. Il est intéressant également de remarquer que ces instabilités peuvent dépendre de la nature de l'ion présent dans la phase aqueuse³⁰.

1.3 Objectif

Le sujet de ce travail se propose donc d'aller sonder cette interface liquide durant un transfert de matière, et de la caractériser le mieux possible, aux différentes échelles spatiales et temporelles. Ce travail va donc détailler la mise en place de techniques spécifiques pour étudier les interfaces liquides. Ces techniques seront appliquées à l'étude à la fois de systèmes « modèles » et également de systèmes d'intérêt industriel. Ce premier chapitre permet donc de situer ce travail dans le cadre général de la compréhension des mécanismes qui gouvernent et régissent les processus d'extraction L-L.

Le second chapitre introduira les techniques utilisées pour sonder et contrôler les interfaces air/liquide et liquide/liquide. Les diverses techniques de mesure de la tension interfaciale seront ainsi détaillées telles que la méthode de la goutte pendante, la mesure de pression de surface ainsi que l'utilisation d'une cuve de Langmuir pour former des films monomoléculaires. Des outils optiques seront également présentés. D'une part, l'outil d'optique linéaire qu'est la microscopie à angle de Brewster servira à l'observation de la morphologie de films monomoléculaires. D'autre part, l'optique non linéaire et en particulier la technique de génération de seconde harmonique (acronyme anglais SHG) permettra d'obtenir des informations de l'interface à l'échelle moléculaire.

Le troisième chapitre présentera une première étude sur le transfert à travers une interface liquide/liquide d'un système modèle constitué par un surfactant non ionique. L'évolution de la tension interfaciale durant le transfert de ce surfactant permettra de suivre au cours du temps le peuplement et le dépeuplement d'une interface liquide/liquide.

Le quatrième chapitre présentera le développement, expérimental et théorique, de techniques d'optique non linéaire. La profilométrie SHG permettra de quantifier la contribution sur le signal SHG des espèces présentes dans le milieu volumique par rapport à celles présentes en surface. Dans ce chapitre, une deuxième partie détaillera le développement d'une méthode d'analyse par autocorrélation du signal SHG. Cette technique sera utilisée pour étudier le comportement et la dynamique d'agrégation de molécules chromophores à l'interface air/liquide.

Le cinquième chapitre développera une étude sur un système mimétique d'extractant: la PalmitateLuciférine. Des études couplées d'optique non linéaire et de pression de surface en cuve de Langmuir montreront comment la complexation d'un ion divalent a pu être sondée à l'interface.

Enfin, le dernier chapitre conduira une étude sur le comportement d'une molécule extractante, utilisée dans le procédé DIAMEX, la malonamide DMDBDMA^{31,32}. En particulier, les études traiteront de la complexation et de l'extraction d'acide nitrique. L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec cette molécule industrielle, s'appuiera sur certaines conclusions obtenues sur les systèmes modèles parallèlement étudiés.

Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, certaines références, une ou deux par chapitre au maximum, sont repérées avec **, signifiant que ce sont des références essentielles dans la constitution de ce présent travail.

1.4 Bibliographie

- (1) **Rydberg, J. *Solvent Extraction Principles and Practice*; Marcel Dekker: 2004.
- (2) Seaborg, G. T. *Metallurgical Transaction B* **1980**, *11*.
- (3) Valenzuela, F.; Fonseca, C.; Basualto, C.; Correa, O.; Tapia, C.; Sapag, J. *Minerals Engineering* **2005**, *18*, 33.
- (4) Zhu, Z. W.; Cheng, C. Y. *Hydrometallurgy* **2011**, *107*, 1.
- (5) Shen, H. T.; Forssberg, E. *Waste Management* **2003**, *23*, 933.
- (6) Madic, C.; Lecomte, M.; Baron, P.; Boullis, B. *Comptes Rendus Physique* **2002**, *3*, 797.
- (7) Leroy, M.; Hengé-Napoli, M.-H.; Zemb, T. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 1042.
- (8) Roque, A. C. A.; Silva, C. S. O.; Taipa, M. A. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1160*, 44.
- (9) Martinez-Aragon, M.; Goetheer, E. L. V.; de Haan, A. B. *Separation and Purification Technology* **2009**, *65*, 73.
- (10) Carabias-Martinez, R.; Rodriguez-Gonzalo, E.; Revilla-Ruiz, P.; Hernandez-Mendez, J. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1089*, 1.

- (11) Vuong, Q. V.; Golding, J. B.; Nguyen, M.; Roach, P. D. *Journal of Separation Science* **2010**, *33*, 3415.
- (12) Kumar, A.; Hartland, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *34*, 3925.
- (13) Danesi, P. R.; Chiarizia, R. *Cr. Rev. Anal. Chem.* **1980**, *10*, 1.
- (14) Ciceri, D.; Perera, J. M.; Stevens, G. W. *Microfluid Nanofluid* **2011**, *11*, 593.
- (15) Grimes, T. S.; Jensen, M. P.; Debeer-Schmidt, L.; Littrell, K.; L., N. K. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 13722.
- (16) Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 1034.
- (17) Ganguly, R.; Sharma, J. N.; Choudhury, N. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *355*, 458.
- (18) Meridiano, Y.; Berthon, L.; Crozes, X.; Sorel, C.; Dannus, P.; Antonio, M.; Chiarizia, R.; Zemb, T. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2009**, *27*, 607
- (19) Guilbaud, P.; Zemb, T. *Chemphyschem* **2012**, *13*, 687.
- (20) Zemb, T.; Duvail, M.; Dufreche, J. F. *Israel Journal of Chemistry* **2013**, *53*, 108.
- (21) Hosohama, T.; Megumi, K.; Terakawa, S.; Nishimura, J.; Iida, Y.; Ban, T.; Shioi, A. *Langmuir* **2011**, *27*, 14131.
- (22) Shioi, A. K.; Kumagai, H.; Sugiura, Y.; Kitayama, Y. *Langmuir* **2002**, *18*, 5516.
- (23) Wojciechowski, K.; Buffle, J.; Miller, R. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *298*, 63.
- (24) Eckert, K.; Acker, M.; Tadmouri, R.; Pimienta, V. *Chaos* **2012**, *22*.
- (25) Nguyen, V. X.; Stebe, K. J. *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 4.
- (26) Tabeling, P.; Zocchi, G.; Libchaber, A. *Journal of Fluid Mechanics* **1987**, *177*, 67.
- (27) Tadmouri, R.; Kovalchuk, N. M.; Pimienta, V.; Vollhardt, D.; Micheau, J. C. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *354*, 134.
- (28) Eckert, K.; Acker, M.; Shi, Y. *Physics of Fluids* **2004**, *16*, 385.
- (29) McCloud, K. V.; Maher, J. V. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **1995**, *260*, 139.
- (30) Miyaoka, T.; Nishimura, J.; Iida, Y.; Maki, S.; Shioi, A. *Chaos* **2012**, *22*, 12.
- (31) Berthon, L.; Testard, F.; Martinet, L.; Zemb, T.; Madic, C. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 1326.
- (32) Bauduin, P.; Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3776.

Chapitre 2 : Techniques d'investigations des interfaces liquides

Nous allons présenter dans ce chapitre deux grandes familles de techniques qui permettent de sonder des interfaces liquides libres (interfaces air/liquide) mais également des interfaces liquides enfouies (interfaces liquide/liquide). Le premier ensemble de techniques consiste à mesurer la tension superficielle de l'interface. Divers dispositifs seront utilisés pour la mesurer: cuve et balance de Langmuir pour les interfaces libres, méthode de la goutte pendante pour les interfaces enfouies. Le second ensemble de techniques utilisées sont les techniques optiques linéaires et non linéaires telles que la microscopie à angle de Brewster et la génération de second harmonique. Ces dernières permettent de déterminer quantitativement la structure et l'organisation de l'interface. Nous montrerons au cours de cette thèse que le couplage de ces diverses techniques optiques avec les mesures de tensions interfaciales permettent d'accéder à des informations complémentaires, essentielles ensuite pour établir des mécanismes interfaciaux.

2.1 Les mesures de tension interfaciale

2.1.1 Définition de la tension interfaciale

La première grandeur caractéristique d'une interface fluide est sa tension superficielle ou tension interfaciale¹. Cette quantité caractérise l'asymétrie des forces qui s'exercent sur une molécule à l'interface par rapport à la force qu'elle subirait dans le volume. Si on considère une enceinte de volume V , contenant des constituants i séparés en deux phases I et II, avec une aire de la surface qui les sépare égale à A , l'énergie de surface est défini par :

$$\gamma_{I-II} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N_i} \quad (1)$$

Cette grandeur a donc la dimension d'une énergie divisée par une surface. Elle s'exprime donc en J/m^2 . Elle peut également être vue comme une force par unité de longueur qui s'exprime alors en N/m et c'est pour cela qu'on parle également de tension interfaciale.

2.1.2 Relation entre la tension interfaciale, la concentration surfacique et la concentration volumique

Nous allons considérer des espèces chimiques qui ont une plus grande affinité pour la surface que pour le milieu volumique. De telles espèces sont qualifiées de molécules surfactantes ou tensioactives. La théorie de Gibbs¹, équation 2, permet alors, à partir de la mesure de cette tension interfaciale γ d'en déduire l'excès de surface, noté Γ qui s'exprime en mol/m²:

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T \quad (2)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, c est la concentration volumique de l'espèce chimique¹ et n est un facteur numérique qui vaut 1 pour les surfactants non ioniques. Une discussion sur la valeur de n est donnée ici². Cet excès de surface Γ peut être assimilé à la concentration surfacique dans le cas de solutions diluées et pour des composés suffisamment tensioactifs. Une relation entre c et Γ , appelée isotherme d'adsorption, doit être ensuite postulée pour trouver la relation qui relie la concentration volumique c en surfactant à la tension interfaciale γ . Nous utiliserons principalement dans cette thèse (voir les chapitres 3, 4, 6) des isothermes de Langmuir qui prennent la forme suivante, et qui ne tiennent pas compte des interactions latérales sur l'interface, c'est à dire que l'adsorption d'une espèce sur un site à l'interface est indépendante du site voisin:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{c}{a + c} \quad (3)$$

où Γ_m est l'adsorption à saturation exprimée en mol/m² et a est appelé la constante de Langmuir-Szyszkowski et s'exprime en mol/L si c est aussi exprimé en mol/L. Dans le cas de l'isotherme de Langmuir, en combinant donc l'équation (2) et (3), on peut facilement montrer que la relation $\gamma(c)$ prend la forme suivante :

$$\gamma(c) = \gamma_0 - RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{c}{a} \right) \quad (4)$$

où γ_0 est la tension interfaciale en l'absence de surfactant.

¹ La dépendance en concentration est sous forme logarithmique car l'excès de surface est définie à partir de la variation de la tension de surface par rapport au potentiel chimique.

2.1.3 Mesure en cuve de Langmuir : étude de film monomoléculaire à l'interface air/liquide

2.1.3.1 Principe de la cuve de Langmuir

La cuve de Langmuir, présentée sur la Figure 1 est un système très utilisé pour l'étude de la formation de films sur une surface air/liquide. Elle est formée d'une cuve en téflon à la surface de laquelle peuvent se déplacer deux barrières mobiles. Les barrières font varier la surface disponible pour les molécules présentes à l'interface et par conséquent l'aire occupée par le film ainsi formé. Une balance de Langmuir va permettre de mesurer la pression de surface. Cette pression de surface, notée π , est mesurée en mN/m. Elle correspond à l'abaissement de la tension interfaciale de la surface libre dû à la présence de la monocouche. Elle est définie par $\pi = \gamma_0 - \gamma$ où γ_0 est la tension superficielle de la surface pure, ici l'eau pure, et γ est la tension superficielle de l'interface en présence du film.

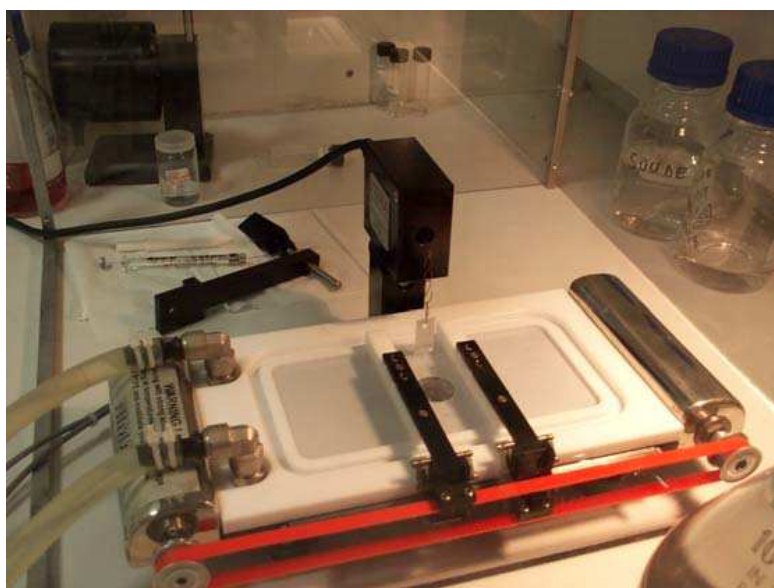


Figure 1 : photo d'une cuve de Langmuir

La méthode de formation des monocouches consiste d'abord en l'étalement des molécules insolubles. Celles-ci sont initialement dissoutes dans un solvant volatil non miscible à l'eau, et vont être déposées en surface dans des quantités suffisamment faibles pour permettre un bon étalement avec une aire maximale entre les barrières. Typiquement, les quantités déposées sont de l'ordre de la nanomole pour des volumes de dépôt généralement compris entre 5 et 50 μL . Il est essentiel de travailler dans des conditions de propreté excessive afin de minimiser la présence d'impuretés à la surface de l'eau. Le nettoyage de la

cuve se fait donc avec du chloroforme et de l'éthanol. Un thermostat est également mis en place pour garder la cuve à une température fixée. Une fois le dépôt réalisé, un temps d'attente de 3 minutes est nécessaire pour permettre l'évaporation du solvant avant de réaliser des mesures d'isotherme de pression de surface.

Dans cette thèse nous avons utilisé 2 modèles commerciaux de cuves de Langmuir. A l'ICSM, nous avons utilisé une cuve de Langmuir d'une surface de 273 cm^2 (Nima KSV modèle 1003). A Lyon, au LASIM, nous avons utilisé une plus petite cuve de 100 cm^2 de surface (Nima Technology, model 601). A titre d'illustration, la Figure 2 présente l'allure typique d'un isotherme de pression de surface réalisé à 20°C pour un film d'acide stéarique

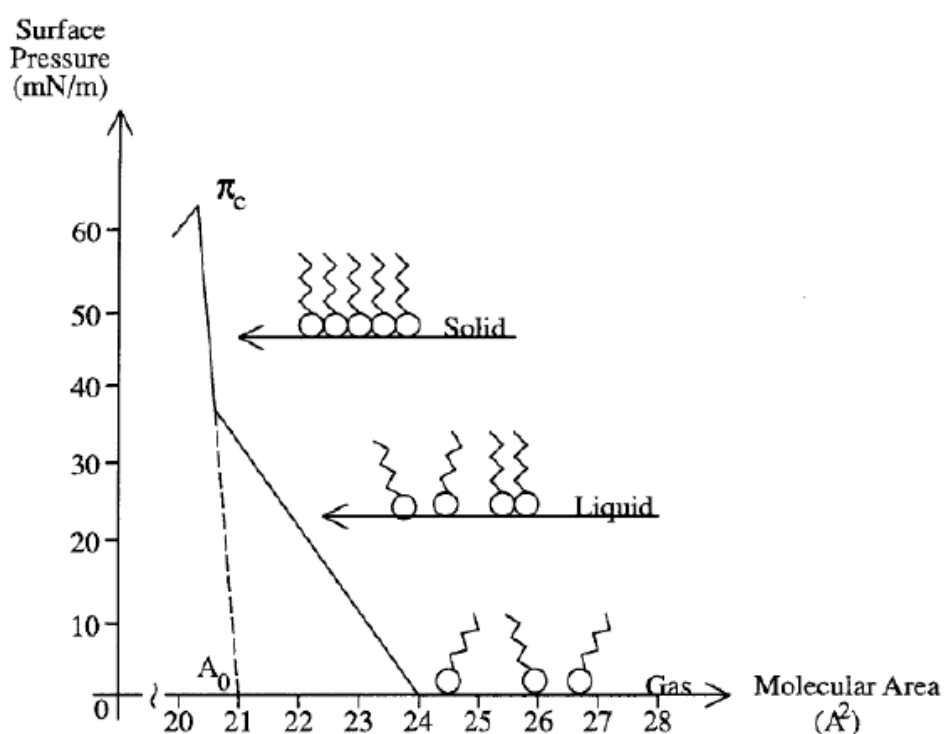


Figure 2 : Isotherme de pression de surface pour un film d'acide stéarique³.

La mesure de l'évolution de la pression de surface au cours de la compression du film permet de rendre compte de l'apparition des interactions sur le film. Ici, lorsque le film d'acide stéarique est très dilué, c'est à dire pour une surface par tête moléculaire supérieure à 24 Å^2 , la monocouche est dans un état de gaz libre. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules sur le film. Puis, lorsque la surface par tête est comprise entre 24 et 21 Å^2 , les molécules sont dans une phase de liquide expansé où des interactions existent entre les queues hydrophobes. Enfin, pour une aire par tête inférieure à 21 Å^2 , on peut voir que la pression de surface augmente fortement, ce qui correspond à la formation d'un film dense.

Ce type de mesure ne permet néanmoins pas de réellement sonder l'homogénéité du film, sa morphologie. Le couplage avec un microscope à Angle de Brewster va permettre alors d'obtenir ce type d'information.

2.1.3.2 Couplage de la cuve avec un microscope à angle de Brewster

L'angle de Brewster est une particularité d'une lumière polarisée P. (Pour la définition d'une lumière polarisée P, voir la Figure 15 paragraphe 2.2.1.4). En effet, le coefficient de Fresnel r_p s'annule à l'angle de Brewster⁴, et donc il n'y a pas de lumière réfléchi (voir Figure 3). Pour une interface air/eau pure, cet angle de Brewster vaut 53° . Si une monocouche est présente à l'interface air-eau, cette modification de l'interface va permettre de réfléchir une certaine quantité de lumière, qui va être suffisante pour produire une image. Le microscope à angle de Brewster, qui a été introduit en 1991 par ces deux groupes^{5,6}, utilise donc à la fois la microscopie et la polarisation de la lumière pour l'observation de la structure des domaines sur une monocouche avec une résolution de l'ordre de la dizaine de microns.

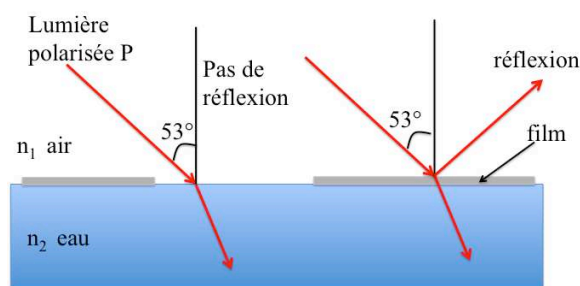


Figure 3: Principe du microscope à angle de Brewster

Le microscope à angle de Brewster disponible à l'ICSM est le modèle commercial MicroBAM de KSV-Nima. La Figure 4 présente à titre d'illustration une image BAM obtenue sur un film de molécule de DiA. Cette molécule, comme nous le verrons au chapitre 4, peut facilement former des agrégats en surface que l'on peut visualiser grâce à l'imagerie BAM.

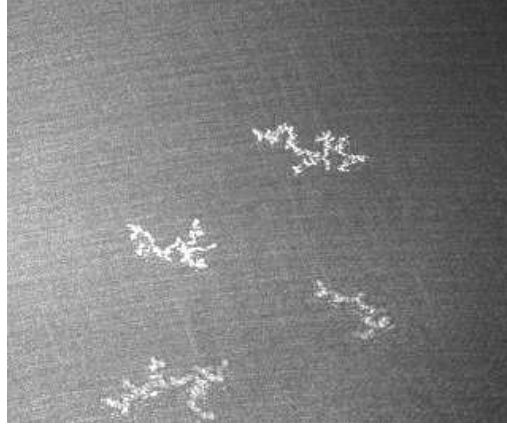


Figure 4 : Image obtenue par microscopie BAM sur un film de DiA initialement dispersé dans du méthanol. L'aire par molécule est de 70 \AA^2 . La taille de l'image est approximativement $1600 \times 2000 \text{ \mu m}$.

2.1.4 Mesure de tension interfaciale par la technique de la goutte pendante

2.1.4.1 Principe de la mesure

La mesure des tensions interfaciales par la méthode de la goutte pendante est aujourd'hui bien connue¹. Cette technique présente plusieurs avantages : elle est applicable à la fois à des interfaces libres (air/liquide) et à des interfaces enfouies (liquide/liquide), elle est *in situ* et non destructive. Elle permet également de réaliser des mesures dynamiques sur une gamme temporelle allant de la seconde à plusieurs milliers de secondes. Le principe de cette mesure repose sur l'analyse de la forme de la goutte liquide qui dépend d'un équilibre entre gravité et capillarité. Le profil d'une goutte obtenue sur un cliché est alors comparé à un profil théorique issu de la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace. C'est en effet cette équation, l'équation (5), qui dicte la forme de la goutte axisymétrique. La Figure 5 précise la définition du système de coordonnées.

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta \rho g y + \gamma \frac{2}{R_0} \quad (5)$$

Ici, y représente l'ordonnée du point M, l'origine étant prise au sommet O de la goutte (aussi appelé apex dans la littérature). R_0 est le rayon de courbure au sommet O de la goutte, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point M de coordonnée (x,y) . $\Delta \rho$ représente la valeur absolue de la différence de masse volumique du liquide dans la goutte par rapport au liquide extérieur à la goutte. g est l'accélération de la pesanteur et γ est la tension interfaciale.

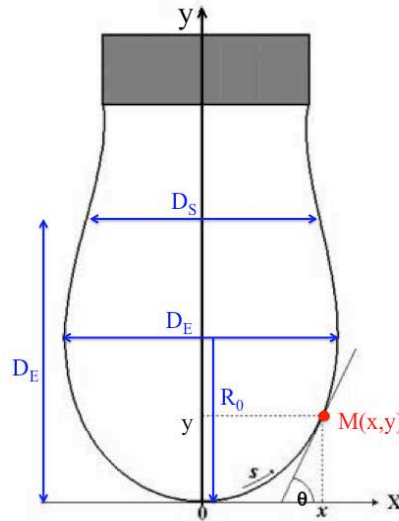


Figure 5 : Notation utilisée pour décrire la forme d'une goutte pendante

Pour obtenir une équation paramétrique du profil de la goutte, on va définir l'abscisse curviligne s à partir du sommet O de la goutte et l'angle θ comme indiqué sur la Figure 5. En utilisant les coordonnées adimensionnées X , Y et S telles que $X=x/R_0$, $Y=y/R_0$, $S=s/R_0$ et en utilisant que $R_1=ds/d\theta$ et $R_2=x/\sin\theta$, on peut réécrire l'équation de Young-Laplace sous la forme paramétrique suivante^{7,8} :

$$\begin{aligned}\frac{d\theta}{dS} &= 2 - \beta Y - \frac{\sin\theta}{X} \\ \frac{dX}{dS} &= \cos\theta \\ \frac{dY}{dS} &= \sin\theta\end{aligned}\tag{6}$$

où l'on a posé que

$$\beta = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma}\tag{7}$$

Une remarque : le signe positif + (respectivement négatif -) devant β dans l'équation (6) correspond à une goutte montante (respectivement une goutte pendante).

Comme on peut le voir, l'équation (6) est une équation paramétrique non linéaire, qui n'a pas de solution analytique dans le cas général. Historiquement, avant l'avènement des ordinateurs capables de résoudre numériquement cette équation, il a été proposé l'utilisation de tables, construites sur le rapport $\sigma=(D_E/D_S)$, qui permettaient à partir de la forme de gouttes pendantes ou montantes, de remonter à la tension interfaciale^{9,10}. Ici D_E est défini comme le diamètre maximum de la goutte et D_S est le diamètre de la goutte à une distance D_E du

sommet (voir Figure 5). L'arrivée du calcul numérique et la digitalisation des images ont alors permis la mise au point de méthodes rapides et plus précises, basées sur un ajustement entre le profil d'une goutte et la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace^{7,11,12,13,8}.

2.1.4.2 Le tensiomètre commercial Kruss



Figure 6 : Photo du tensiomètre commercial Kruss DSA-100

C'est un appareil commercial où tout est automatisé. Il permet de réaliser des mesures de tension interfaciale pour des gouttes montantes ou pendantes. En particulier, son mode « tracker » permet des études de dynamique de tension interfaciale avec une résolution temporelle de l'ordre de la demi-seconde. L'algorithme implémenté dans cet appareil est décrit dans ces travaux^{12,13}. Nous avons utilisé cet appareil pour les études présentées au chapitre 3 et 6.

2.1.4.3 Fabrication d'un tensiomètre « maison »

Nous avons fabriqué également un second tensiomètre dit « maison » capable de réaliser des mesures dynamiques de tension interfaciale. Ce travail a été fait pour disposer à Lyon, au LASIM, d'un tensiomètre à un moindre coût qui permette de mener les études couplées d'optique non linéaire et de tensiométrie dont il sera question au chapitre 4. Cet appareil, ainsi que le logiciel qui a été développé va être présenté dans la partie suivante.

2.1.4.3.1 Le tensiomètre maison

Le matériel utilisé est présenté sur la Figure 7. Il se compose d'une lampe blanche, munie d'une feuille de papier calque pour éclairer de façon homogène la goutte liquide. Cette

dernière est formée au sommet d'une aiguille recourbée reliée à une seringue munie d'un piston microlitrique qui permet d'ajuster de façon assez précise le volume de la goutte. La principale contrainte de ce montage est d'avoir l'espace libre au dessus de la surface pour permettre d'amener un objectif de microscope qui sera utilisé pour coupler ces mesures de tension interfaciale à des mesures d'optique non linéaire. La partie détection de l'image est assurée par une webcam microscope très simple : modèle microscope numérique X200 que l'on peut trouver sur le site marchand suivant (<http://www.microscopeusb.fr>). Cette webcam est reliée à un ordinateur muni du programme qui va réaliser le traitement d'image de la goutte.

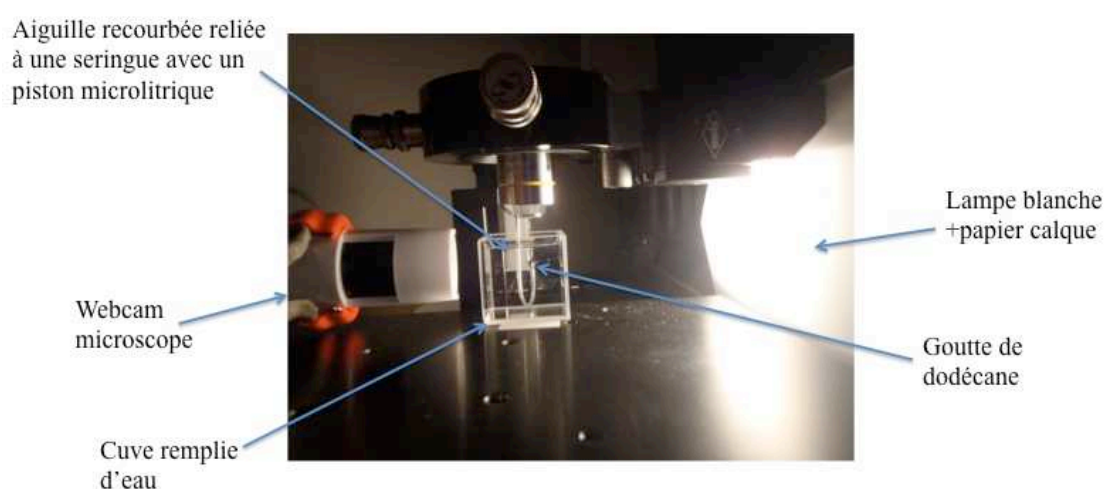


Figure 7 : photo du tensiomètre à goutte développé à Lyon

2.1.4.3.2 Le logiciel développé sous ImageJ

Une macro sous le logiciel ImageJ a été développée, afin de réaliser le traitement d'image et l'extraction de la tension interfaciale. ImageJ est un logiciel libre, initialement développé pour analyser des images médicales. Il est téléchargeable gratuitement sur le site : <http://rsb.info.nih.gov>. L'algorithme que nous avons mis au point est schématisé sur la Figure 11 et nous allons en décrire les principales étapes.

2.1.4.3.2.1 Extraction du profil de la goutte

Cette première partie de l'algorithme prend en argument une image de goutte et en sort un tableau à deux dimensions $(X,Y)_{\text{réel}}$ qui correspond aux coordonnées du profil de la goutte. La Figure 8 décrit le traitement que va subir l'image pour permettre de réaliser cette détection de contour. L'image initiale est codée sur 8 bits en niveau de gris. Cela signifie que chaque pixel de l'image a une valeur entière comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc). La première étape

de l'algorithme va alors consister à binéariser l'image, c'est à dire à ne donner plus que 2 valeurs possibles pour chaque pixel: soit la valeur 0 (noir), soit la valeur 1 (blanc). Cette partie sera faite grâce à l'appel de la fonction «Convert to Mask» de ImageJ. La fonction « Threshold » va permettre de définir automatiquement le niveau de seuil à partir de quand le « gris » bascule du côté noir ou blanc. Les trous de l'image seront alors remplis à l'aide de la fonction « Fill Holes » pour pouvoir ensuite en détecter le contour avec la fonction « Find Edges». La dernière étape consiste à ajuster sur un pixel le contour avec la fonction « Skeletonize » et l'enregistrer sous forme d'un tableau à deux dimensions grâce à la fonction « save XY Coordinate». A la fin de cette partie du programme, un tableau $(X,Y)_{\text{réel}}$ avec les coordonnées du profil de la goutte est alors disponible. Cette première partie du programme est en fait codée en quelques lignes car elle fait appel aux fonctions déjà existantes du logiciel ImageJ.

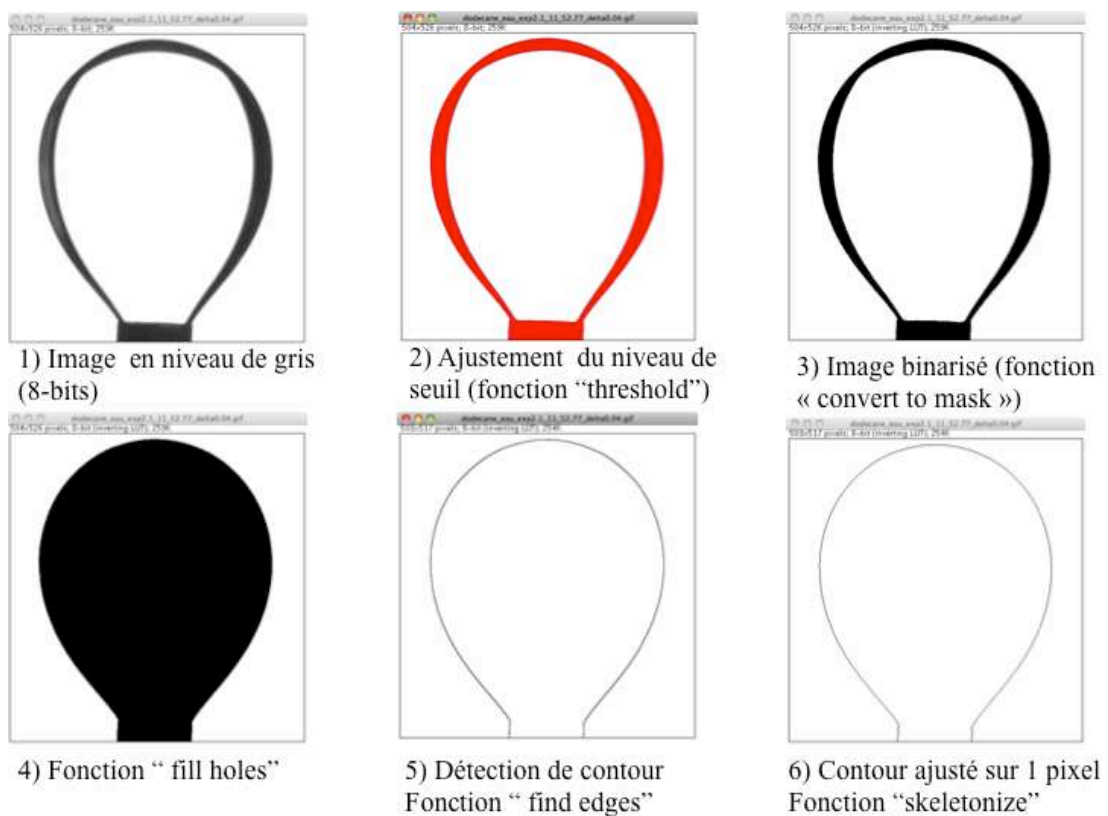


Figure 8 : Traitement que va subir la photo de la goutte pour parvenir à la détection de son contour

2.1.4.3.2.2 Ajustement du profil obtenu avec un profil théorique

La partie suivante de l'algorithme va réaliser la comparaison et l'ajustement du profil déduit à la partie précédente avec un profil théorique déduit de la résolution numérique de l'équation (6). Le principe de cette partie de l'algorithme est identique à celui décrit par Hansen⁸ et nous allons le détailler brièvement. Une solution de l'équation (6) est complètement décrite par les deux paramètres (β, R_0) . Connaissant ce couple de paramètres, il est alors possible d'en déduire la tension interfaciale grâce à l'équation (7). Le but est donc de trouver le couple (β, R_0) qui corresponde le mieux au profil de la goutte réelle. Pour se faire, on fait appel à un protocole en deux étapes. D'abord, la 1^{ière} partie de l'algorithme va consister à trouver une première valeur pour le couple (β, R_0) , que l'on va noter $(\beta, R_0)_{\text{initial}}$, assez proche de la valeur optimale. Puis, une procédure d'ajustement de type moindres carrés va permettre de trouver le profil théorique $(\beta, R_0)_{\text{optimisé}}$ le plus proche du profil de la goutte réelle.

Pour trouver le couple $(\beta, R_0)_{\text{initial}}$, on détermine la valeur du rapport $\sigma = (D_E/D_S)$. Puis, en utilisant la formule empirique donnée par Hansen⁸, on peut en déduire la valeur de β :

$$\beta = 0.12836 - 0.7577\sigma + 1.7713\sigma^2 - 0.5426\sigma^3 \quad (8)$$

A partir de cette valeur de β , la valeur de R_0 est déduite par la formule suivante donnée aussi par Hansen⁸ :

$$D_E / 2R_0 = 0.9987 + 0.1971\beta - 0.0734\beta^2 + 0.34708\beta^3 \quad (9)$$

Connaissant maintenant le couple $(\beta, R_0)_{\text{initial}}$, une optimisation dans le plan (β, R_0) sera utilisée pour trouver le couple le plus proche du profil réel de la goutte. Pour réaliser cela, une base de donnée de $P=1200$ profils a été préalablement effectuée. Cela signifie que nous avons créé $P=1200$ fichiers qui contiennent chacun les valeurs $(X,Y)_{\text{théo}}$ des contours théoriques, pour le paramètre β qui évolue entre 0.1 et 0.7 par pas de 0.0005. Chaque profil contient les coordonnées de $N_{\text{theo}}=40$ points et est enregistré dans un fichier avec le nom ***profils_BETA.txt***. Cette bibliothèque de profils a été faite en résolvant numériquement l'équation (6) avec le logiciel Mathematica® (Wolfram Research) via notamment l'utilisation de sa fonction NDSolve. La Figure 9 donne quelques profils théoriques issus de cette procédure.

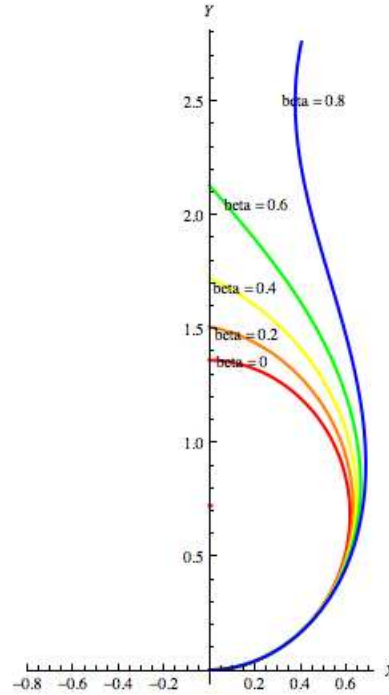


Figure 9 : résolution numérique de l'équation (6) pour $\beta=0$ (rouge) ; $\beta=0.2$ (orange) ; $\beta=0.4$ (jaune), $\beta=0.6$ (vert) et $\beta=0.8$ (bleu)

Pour comparer ensuite un profil théorique $(X,Y)_{\text{théo}}$ au profil réel $(X,Y)_{\text{réel}}$, on va calculer la fonction d'erreur définie comme :

$$\text{ERR} = \sum_N (X_{\text{théo}} - X_{\text{réel}})^2 / N_{\text{théo}} \quad (10)$$

où l'on a sommé sur les $N_{\text{théo}}$ points contenus dans le fichier *profils_BETA.txt*. La valeur $X_{\text{réel}}$ a été calculée par interpolation des points $(X,Y)_{\text{réel}}$ en utilisant des fonctions splines cubiques naturelles¹⁴. Pour plus de détails sur l'interpolation, on pourra se reporter au rapport de stage de Romain Champory¹⁵. La procédure d'optimisation a ensuite été réalisée en calculant la fonction ERR pour 9 jeux de paramètres (β, R_0) autour du couple $(\beta, R_0)_{\text{étape } i}$ suivant le schéma suivant :

$$\begin{pmatrix} (\beta - \Delta\beta, R_0 - \Delta R_0) & (\beta, R_0 - \Delta R_0) & (\beta + \Delta\beta, R_0 - \Delta R_0) \\ (\beta - \Delta\beta, R_0) & (\beta, R_0)_{\text{étape } i} & (\beta + \Delta\beta, R_0) \\ (\beta - \Delta\beta, R_0 + \Delta R_0) & (\beta, R_0 + \Delta R_0) & (\beta + \Delta\beta, R_0 + \Delta R_0) \end{pmatrix}$$

La valeur de ΔR_0 est de 1 micron et celle de $\Delta\beta$ est de 0.0005. Cette matrice (3×3) va définir les profils à tester, et chaque itération de boucle va donc permettre de tester neuf profils. De ces neuf profils, celui dont l'erreur définie par l'équation (10) est minimale sera conservé à l'itération suivante. Cette procédure de calcul d'erreur pour 9 profils sera alors répétée, en

plaçant le profil optimal trouvé à l'étape i en son centre (voir Figure 10). Quand un minimum local est détecté, la boucle est alors stoppée et le couple $(\beta, R_0)_{\text{optimal}}$ est alors conservé. La valeur de la tension interfaciale est alors déduite par l'équation (7).

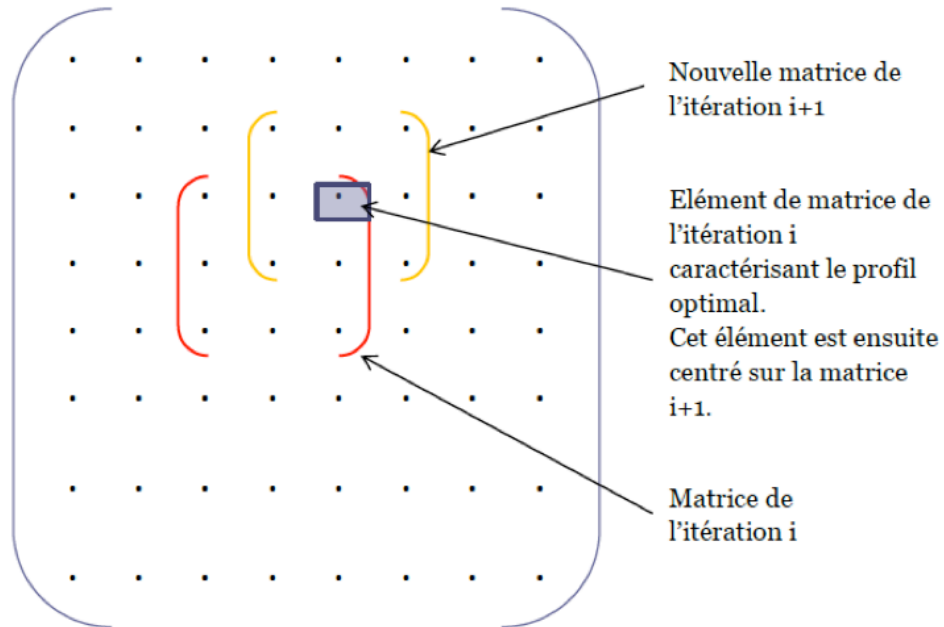


Figure 10: Principe pour détecter un minimum de la fonction ERR dans le plan (β, R_0)

L'algorithme a été implémenté pour travailler sur les deux cotés de la goutte: ainsi, deux valeurs, relativement proches, de la tension interfaciale sont extraites. Une valeur correspond au côté gauche de la goutte, et l'autre correspond au côté droite. Finalement ces deux valeurs vont être moyennées pour donner la valeur finale de la tension interfaciale. Cette façon de procéder permet de réduire les erreurs en cas de « tilt » de la goutte. La Figure 11 présente de façon schématique et synthétique la trame de l'algorithme qui vient d'être expliquée.

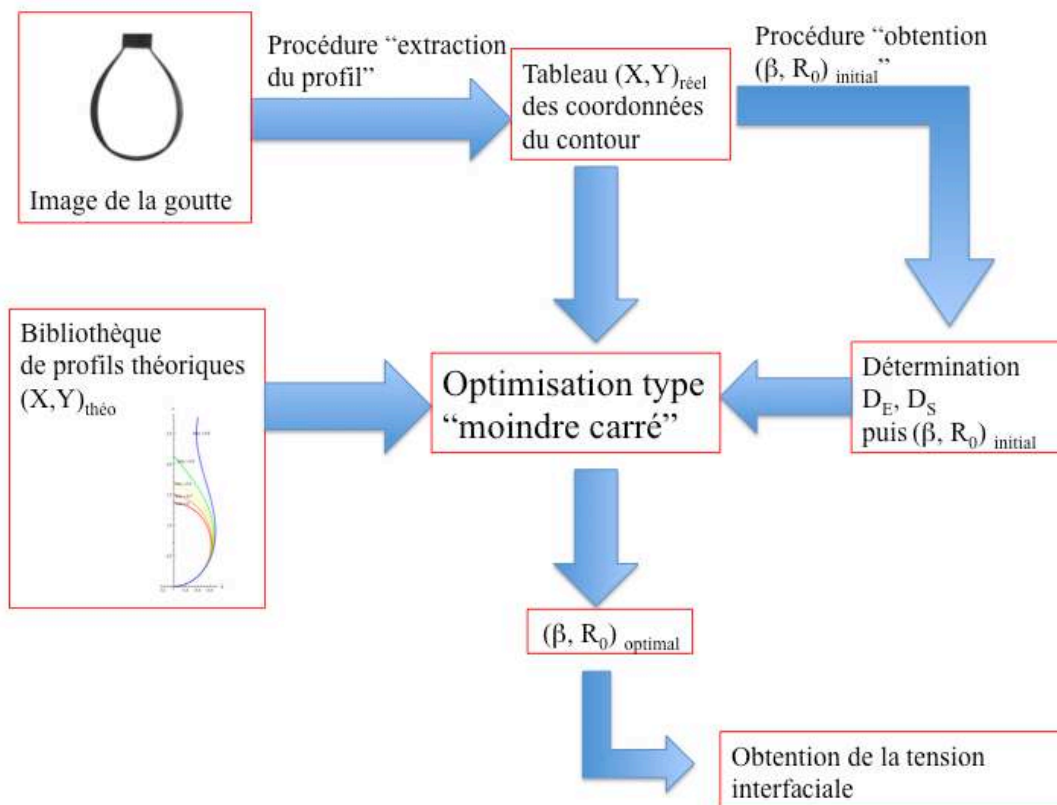


Figure 11 : Schéma de l'algorithme utilisé pour déterminer la tension interfaciale

2.1.4.3.3 Comparaison entre le tensiomètre « maison » et le tensiomètre Kruss

Cette partie va permettre de valider le bon fonctionnement du tensiomètre maison ainsi construit. Pour réaliser cette comparaison, les évolutions de la tension interfaciale après la formation d'une goutte de dodécane contenant 5×10^{-5} mol/L de TritonX-100 dans un récipient d'eau ont été mesurées alternativement sur le tensiomètre commercial Kruss puis sur le tensiomètre maison. L'évolution de la tension interfaciale de ce type de système sera présentée et expliquée en détail dans le chapitre 3. La Figure 12 présente ces deux mesures successives réalisées avec exactement les mêmes solutions, mais pas sur la même goutte. Comme on peut le voir, les deux mesures sont parfaitement cohérentes. On peut noter que l'incertitude du tensiomètre maison est légèrement supérieure et que le temps entre deux acquisitions est plus long pour le tensiomètre « maison », 5 s au lieu de 1 s avec le tensiomètre commercial.

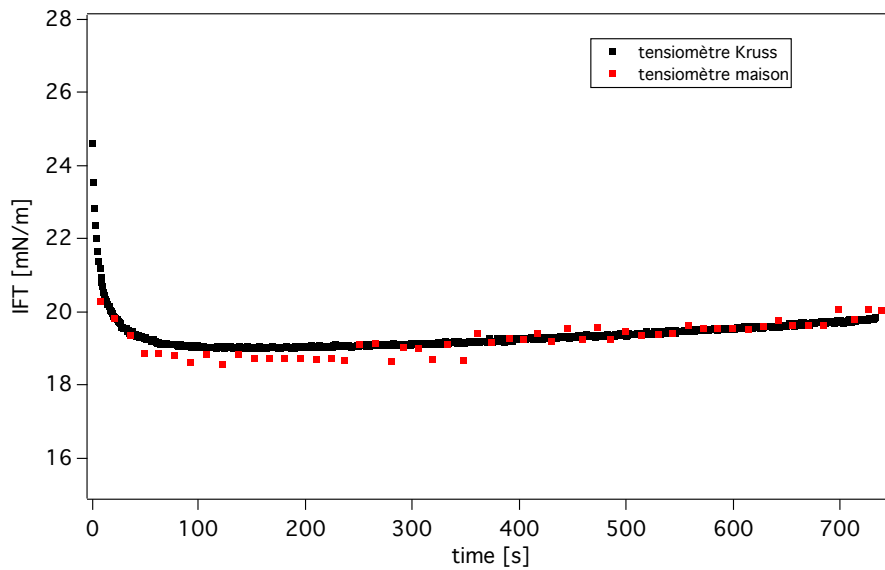


Figure 12: Evolution de la tension interfaciale mesurée par le tensiomètre Kruss (point noir) et par le tensiomètre « maison » (point rouge) pour une goutte de TritonX-100+dodecane dans une cuve d'eau.

2.2 Intérêt et apport de l'optique non linéaire

2.2.1 Introduction à l'optique non linéaire

L'optique non linéaire, et plus particulièrement la génération de second harmonique, s'avère être un outil très puissant pour sonder la structure des interfaces à une échelle très petite, en deçà de la limite de diffraction aux longueurs d'onde du domaine optique visible, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Au-dessus de cette limite en effet, la microscopie optique linéaire reste l'outil le plus simple à mettre en œuvre. En dessous, par contre, nous allons expliquer pourquoi l'optique non linéaire, et la génération de second harmonique en particulier, est bien adaptée à l'étude des interfaces entre deux milieux centrosymétriques, comme l'interface air/liquide ou liquide/liquide^{16,17}.

L'optique linéaire traite des problèmes d'optique pour lesquels la réponse du milieu matériel est simplement proportionnelle à l'excitation. Ainsi, en se limitant à la partie électrique de l'excitation électromagnétique, un champ électrique \mathbf{E} (nous utiliserons la convention qu'une lettre en caractère gras signifie un vecteur en 3 dimensions) se propageant dans un milieu matériel induit une polarisation \mathbf{P} . Si la polarisation dépend linéairement du champ \mathbf{E} , nous sommes dans le domaine de l'optique linéaire et le coefficient de

proportionnalité est la susceptibilité électrique d'ordre un, usuellement noté $\chi^{(1)}$, qui est en fait un tenseur de rang 2.

Néanmoins, l'utilisation de la description linéaire n'est justifiée que pour des amplitudes de champs électriques très inférieures aux champs de cohésion des charges entre électrons et noyaux assurant la structure des atomes ou des molécules dont est constitué le milieu matériel. Avec l'arrivée des lasers, des champs électriques du même ordre de grandeur que le champ de cohésion interne, voire de nos jours avec l'avènement des lasers ultra-intenses des champs électriques plus intenses que le champ de cohésion ont été atteints. L'approximation de l'optique linéaire n'est dans ce cas plus du tout justifiée. On utilise donc une nouvelle approche, appelée optique non linéaire. La polarisation \mathbf{P} n'est plus proportionnelle au champ électrique \mathbf{E} . Des termes supplémentaires introduisant les puissances d'ordre supérieur de l'amplitude du champ électrique sont ajoutés.

La polarisation d'un milieu peut donc s'écrire de manière générale sous la forme suivante :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (12)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, et $\chi^{(i)}$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre i . A chaque ordre, les différents termes de la polarisation s'écrivent donc, dans leur plus grande généralité, en introduisant des champs possédant plusieurs fréquences :

$$\mathbf{P}^{(i)} = \epsilon_0 \chi^{(i)}(\omega_1, \dots, \omega_i) \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_i) \quad (13)$$

Nous allons rapidement détailler les effets produits par les deux premiers termes. Une description beaucoup plus détaillée de tous les effets non linéaires et en particulier des effets d'ordre 3 dont nous ne parlerons pas ici est donnée dans cette référence¹⁸.

2.2.1.1 Terme d'ordre 1:

$\chi^{(1)}$ est un tenseur de rang deux, qui a donc 9 composantes, décrivant les propriétés optiques linéaires du milieu matériel: indice de réfraction, absorption, gain, biréfringence... Pour plus de détails sur ces phénomènes, nous renvoyons le lecteur à la lecture de ces ouvrages de références^{19,4}. Ce terme d'ordre 1 ne permet cependant pas de coupler plusieurs ondes. Il en résulte que deux ondes traversant un milieu matériel linéaire se propagent sans influence mutuelle.

2.2.1.2 Termes d'ordre 2:

$\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois (27 composantes) responsable de tous les effets optiques non linéaires du second ordre. On notera $\chi^{(2)}(\omega; \omega_1; \omega_2)$ la susceptibilité associée à la polarisation oscillant à la fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$ où ω_1 et ω_2 sont les fréquences des champs incidents permettant de créer la polarisation non linéaire à la fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$. Il est intéressant de noter que dans cette description, les fréquences peuvent être positives ou négatives, en accord avec la description complexe d'un champ harmonique sinusoïdal par un terme $\exp(i\omega t)$ et son complexe conjugué $\exp(-i\omega t)$. Ainsi, au deuxième ordre, il existe plusieurs effets non linéaires qu'il est possible de décrire par somme ou différence de fréquences.

- **Génération de la fréquence somme (acronyme anglais SFG): $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2)$**

Dans ce processus élémentaire, une absorption virtuelle d'un photon à la fréquence ω_1 et d'un photon à la fréquence ω_2 est couplée à l'émission d'un photon à la fréquence somme $\omega_1 + \omega_2$. Un cas particulier de la génération de la fréquence somme est ainsi la génération de second harmonique.

- **Génération de la seconde harmonique (acronyme anglais SHG) : $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$**

Dans ce processus élémentaire, une absorption virtuelle de deux photons à la fréquence ω est couplée à l'émission d'un seul photon à la fréquence 2ω . La génération de second harmonique est très largement utilisée par exemple pour les lasers doublés en fréquence ou les auto-corrélateurs optiques qui permettent de mesurer la durée des impulsions lumineuses²⁰.

- **Rectification optique: $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$**

Dans ce processus élémentaire, une différence de potentiel aux bornes d'un milieu non linéaire sous l'action d'un champ électromagnétique intense est produite. Ce champ est statique et ne dure donc que pendant la durée de la présence des ondes électromagnétiques dans le milieu matériel.

- **Génération paramétrique: $\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2 = \omega_3 - \omega_1)$**

Pratiquement, il s'agit du processus inverse de la génération de la fréquence somme. C'est cet effet qui est utilisé dans les oscillateurs paramétriques optiques (acronyme OPO) pour générer des lasers accordables en fréquence.

2.2.1.3 Propriétés du tenseur $\chi^{(2)}$

$\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois, c'est à dire qu'il a 27 composantes, *a priori* complexes au sens mathématique du terme, qui traduisent les propriétés optiques non linéaires

du milieu considéré. L'équation (13) écrite sous forme vectorielle va s'écrire pour chaque composante cartésienne de la polarisation sous la forme

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (14)$$

Les indices i, j et k correspondent aux composantes cartésiennes attachées au milieu étudié. La détermination du nombre de composantes non nulles repose sur plusieurs propriétés de symétrie du tenseur que nous allons détailler.

2.2.1.3.1 Symétrie d'inversion

Dans un milieu centrosymétrique, c'est-à-dire un milieu restant invariant par une opération d'inversion par rapport à l'origine du repère, toutes les composantes de ce tenseur $\chi^{(2)}$ sont nulles dans l'approximation dipolaire électrique.

En effet, si on applique une transformation géométrique, notée \mathcal{T} , de symétrie centrale du point M de coordonnées (x, y, z) , on obtient un point M' de coordonnées $(-x, -y, -z)$: $\mathcal{T}(M) = M'$

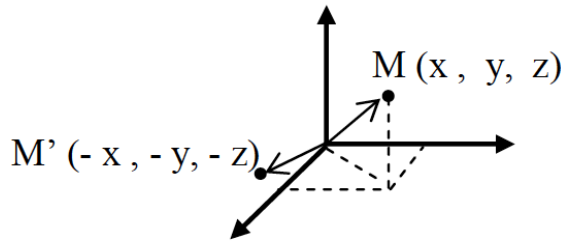


Figure 13 : Transformation par symétrie centrale d'un point $M(x, y, z)$ en un point $M'(-x, -y, -z)$.

Par cette transformation \mathcal{T} , tout « vrai vecteur » \mathbf{V} (par opposition à « pseudo vecteur ») est changé en son opposé²¹ : $\mathcal{T}(\mathbf{V}) = -\mathbf{V}$. Ainsi le champ électrique \mathbf{E} , est changé en $-\mathbf{E}$: $\mathcal{T}(\mathbf{E}) = -\mathbf{E}$ et le vecteur polarisation $\mathbf{P}^{(2)}$ est changé en $-\mathbf{P}^{(2)}$: $\mathcal{T}(\mathbf{P}^{(2)}) = -\mathbf{P}^{(2)}$. Or par la définition de $\mathbf{P}^{(2)}$ donné par l'équation (12), on obtient également que :

$$\mathcal{T}(\mathbf{P}^{(2)}) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\mathbf{E})(-\mathbf{E}) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} = \mathbf{P}^{(2)} \quad (15)$$

L'égalité $\mathbf{P}^{(2)} = -\mathbf{P}^{(2)}$ implique que, dans ce cas, la seule solution physique possible pour résoudre une telle équation est $\chi^{(2)} = 0$, ce qui traduit l'interdiction du processus SHG dans un tel milieu. Cette propriété fait donc du processus SHG un outil puissant pour sonder les interfaces entre deux milieux centrosymétriques. Dans chacun des milieux, aucun signal SHG n'est produit alors qu'à l'interface où cette centrosymétrie est brisée, le processus est autorisé. Néanmoins, nous allons voir que cette restriction peut être levée. En effet, la règle décrite par

l'équation (15) interdit l'existence d'un processus SHG cohérent, mais ne stipule pas qu'un processus incohérent est interdit. Ce processus SHG incohérent, ou de diffusion hyper Rayleigh, (acronyme anglais *Hyper Rayleigh Scattering* HRS) apparaît ainsi dans les milieux centrosymétriques et peut être observé malgré sa faible intensité^{22,23}. La diffusion hyper Rayleigh est donc un processus incohérent où l'intensité totale détectée est la superposition incohérente des intensités SHG diffusées par chacune des sources présentes dans l'échantillon. Pour plus de détails sur la distinction entre SHG cohérent et HRS incohérent, on pourra se reporter à cet article²⁴.

2.2.1.3.2 Autres symétries : réduction du nombre de composantes indépendantes de $\chi^{(2)}$

Nous avons montré que le tenseur $\chi^{(2)}$ est identiquement nul dans un milieu centrosymétrique. Pour des systèmes air/liquide ou liquide/liquide, nous considérerons donc uniquement le tenseur $\chi^{(2)}$ de surface et nous allons détailler maintenant quelques relations de symétrie qui nous permettent de trouver les composantes non nulles et indépendantes de ce tenseur de surface.

- Symétrie intrinsèque :

Le tenseur reste inchangé par permutation de j et k car les champs excitateurs électriques jouent le même rôle : $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$. Avec cette symétrie, il ne reste plus que 18 composantes indépendantes.

- Symétrie du milieu :

Compte tenu de l'isotropie de l'interface liquide, les phénomènes se produisant dans le plan (Ox, Oy) ne dépendent pas de l'orientation de la surface selon les directions x et y. Il est donc possible de regrouper sous une même dénomination ces deux indices. Nous posons: $x=y$. Enfin, outre ces simplifications, il existe une importante réduction liée à la symétrie du système analysé. Puisque chacune des composantes du tenseur de susceptibilité est une caractéristique macroscopique du milieu, elle doit aussi satisfaire les propriétés de symétrie du milieu d'après le principe de Curie. Ainsi, chaque composante du tenseur doit rester invariante sous l'action de chaque élément de symétrie caractérisant l'objet étudié²⁵. Pour le lecteur intéressé par ces aspects de symétrie nous recommandons ce travail²⁶ qui explique comment, en utilisant la méthode dite « d'inspection directe » ou méthode de Fumi²⁵, le nombre de composantes non nulles et indépendantes du tenseur $\chi^{(2)}$ peut être déterminé. Nous

présentons ces composantes non nulles Figure 14 dans le cas d'une surface isotrope et achirale c'est à dire possédant la symétrie $C_{\infty V}$.

Symétrie $C_{\infty V}$
Surface isotrope
χ_{zzz} $\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$ $\chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy}$

Figure 14 : Composante non nulles du tenseur $\chi^{(2)}$ pour une surface qui possède une symétrie $C_{\infty V}$

Dans le cas de surfaces qui ne possèdent pas cette symétrie $C_{\infty V}$, par exemple le cas des surfaces chirales, la diminution de symétrie va augmenter le nombre de composantes non nulles et indépendantes du tenseur $\chi^{(2)}$ ²⁷.

2.2.1.4 Champ harmonique généré dans l'approximation dipolaire électrique

Après avoir vu quelles sont les composantes indépendantes du tenseur $\chi^{(2)}$, nous allons détailler dans cette partie, comment la valeur de ces éléments peut être déduite à partir de l'analyse de la dépendance du signal SHG en fonction de la polarisation incidente de la lumière. Pour cela le modèle de la feuille de polarisation sera utilisé^{28,29}. L'hypothèse principale de ce modèle est que l'interface est représentée par une feuille de polarisation non linéaire enveloppée dans un milieu linéaire isotrope. En réponse à l'application du champ électrique d'une onde électromagnétique incidente, cette feuille donne lieu à un signal non linéaire à la fréquence harmonique. Nous nous intéresserons au signal généré par réflexion sur cette surface. Les notations nécessaires à la compréhension du problème sont données Figure 15.

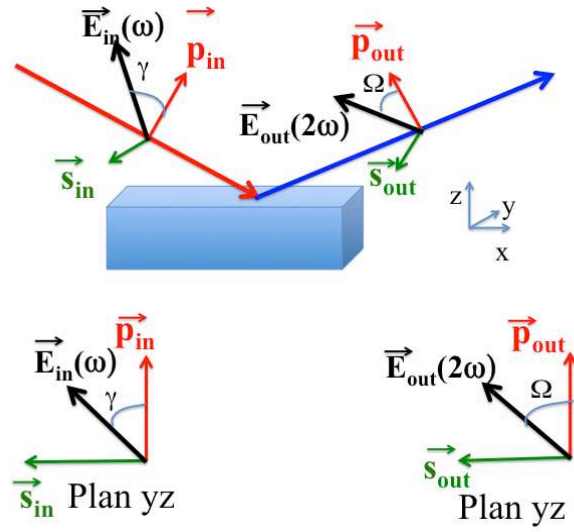


Figure 15 : décomposition des champs électriques incident et réfléchi sur la base (S,P)

Le champ électrique incident à la fréquence fondamentale est décomposé selon les composantes « s_{in} » (sagittal, perpendiculaire au plan d'incidence) et « p_{in} » (parallèle au plan d'incidence) selon :

$$\vec{E}_{\omega} = \cos(\gamma)\vec{p}_{in} + \sin(\gamma)\vec{s}_{in} \quad (16)$$

De la même façon, le champ électrique réfléchi à la fréquence harmonique est décomposé sur la base (\vec{s}_{out} , \vec{p}_{out}).

$$\vec{E}_{2\omega} = \cos(\Omega)\vec{p}_{out} + \sin(\Omega)\vec{s}_{out} \quad (17)$$

Le signal qui sera effectivement mesuré sur le détecteur sera l'intensité du champ harmonique. On peut montrer¹⁸ que cette intensité va dépendre comme la puissance carré de l'intensité du faisceau à la fréquence fondamentale, ce qui est bien caractéristique d'un effet non linéaire du second ordre. Les intensités des faisceaux SHG respectivement polarisés « P » (dans le plan d'incidence, c'est à dire $\Omega=0^\circ$), polarisés « S » (perpendiculaire au plan d'incidence $\Omega=90^\circ$), et polarisés à 45° , seront notés P-out, S-out et 45-out. Ces intensités seront mesurées en fonction de l'angle γ de la polarisation linéaire incidente de l'onde fondamentale. On peut montrer que, dans le cas d'une surface $C_{\infty V}$, ces intensités sont données par :

$$I_S(\gamma) \propto |a_1\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\gamma)|^2 \quad (18)$$

$$I_P(\gamma) \propto |(a_2\chi_{xxz}^{(2)} + a_3\chi_{zxx}^{(2)} + a_4\chi_{zzz}^{(2)})\cos^2(\gamma) + a_5\chi_{zxx}^{(2)} \sin^2(\gamma)|^2$$

$$I_{45}(\gamma) \propto |a_1\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\gamma) + (a_2\chi_{xxz}^{(2)} + a_3\chi_{zxx}^{(2)} + a_4\chi_{zzz}^{(2)})\cos^2(\gamma) + a_5\chi_{zxx}^{(2)} \sin^2(\gamma)|^2$$

Les grandeurs a_i , $i=1..5$, sont des grandeurs qui traduisent les effets de réflexion et de réfraction. Elles ne dépendent que des coefficients de Fresnel et de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Pour connaître leur expression exacte, nous renvoyons le lecteur à cette références²⁷ ou à l'équation (2-48) de cette référence²⁸.

2.2.2 Origine microscopique de la SHG

Le paragraphe précédent a permis de montrer comment, à partir de la détermination des composantes du tenseur $\chi^{(2)}$, connaître l'état macroscopique de la surface. Cette partie va maintenant détailler comment, à partir de cette information macroscopique, nous pouvons avoir accès à une information microscopique.

2.2.2.1 Le tenseur d'hyperpolarisabilité d'une molécule

En se plaçant à l'échelle atomique, un champ électrique extérieur polarise le nuage électronique d'une molécule. Le moment dipolaire de chaque molécule peut s'écrire dans l'approximation dipolaire électrique :

$$\mathbf{p} = \mu_0 + \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (19)$$

où μ_0 désigne le moment dipolaire permanent, α désigne la polarisabilité linéaire de la molécule et β l'hyperpolarisabilité du premier ordre non linéaire de la molécule.

2.2.2.2 Lien entre le tenseur de susceptibilité et le tenseur d'hyperpolarisabilité :

La polarisation macroscopique résulte de la moyenne vectorielle sur tous les moments dipolaires contenus dans le volume V , elle s'écrit donc :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{p}_i \quad (20)$$

où la somme porte sur toutes les molécules contenues dans le volume V . En utilisant (12), (14) et (20), on peut montrer alors que :

$$\chi^{(2)} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i N_{s,i} \langle T_i \rangle \beta_i \quad (21)$$

où la somme porte ici sur chaque molécule de type i . Le tenseur de transformation T introduit une transformation du référentiel de la molécule, où le tenseur d'hyperpolarisabilité β est défini, au référentiel du laboratoire. Ce tenseur T est simplement :

$$T = \begin{pmatrix} (-\sin \psi \cos \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi) & (\cos \psi \cos \theta \sin \phi + \sin \psi \cos \phi) & \sin \theta \sin \phi \\ (-\sin \psi \cos \theta \cos \phi - \cos \psi \sin \phi) & (\cos \psi \cos \theta \cos \phi - \sin \psi \sin \phi) & \sin \theta \cos \phi \\ \sin \psi \sin \theta & -\cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

où θ , ψ et ϕ sont les trois angles d'Euler qui définissent la transformation.

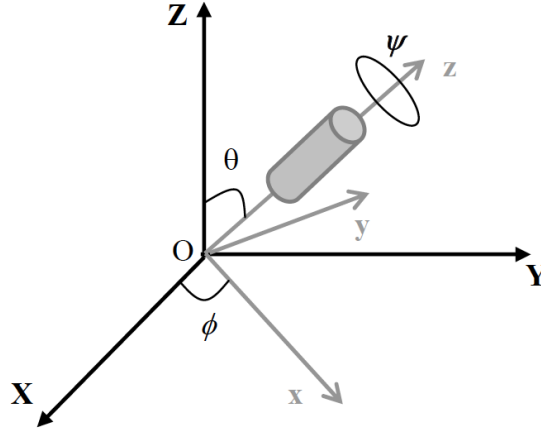


Figure 16 : Angles d'Euler pour le passage entre le référentiel de la molécule (O,x,y,z) au référentiel du laboratoire(O,X,Y,Z).

La moyenne est effectuée sur toutes les orientations possibles de chaque molécule à la surface. Pour faire cette moyenne, nous introduisons une fonction de distribution $f(\theta, \psi, \phi)$ qui est définie comme étant la probabilité normalisée de trouver la molécule avec ces 3 angles d'Euler θ, ψ et ϕ en ayant une valeur comprise entre θ et $\theta+d\theta$, ψ et $\psi+d\psi$ et ϕ et $\phi+d\phi$.

$$\langle T \rangle = \int f(\theta, \psi, \phi) T(\theta, \psi, \phi) d\Omega \quad (22)$$

Enfin $N_{S,i}$ représente la densité surfacique de molécules de type i . Nous verrons un exemple concret au chapitre 5 de l'application de cette procédure afin de déterminer l'orientation de la molécule PalmitateLuciferine à l'interface air/eau.

2.2.3 Les montages expérimentaux mis en œuvre

Après avoir donné quelques éléments théoriques sur les informations que l'on peut obtenir grâce à la technique SHG, nous allons maintenant voir comment nous pouvons mettre en place ces outils de façon pratique. Les mesures en réflexion sur une interface liquide nécessitent que le faisceau laser arrive par dessus la surface. Deux configurations sont développées au cours de ces travaux : un montage en incidence oblique et un montage en incidence normale.

2.2.3.1 Montage expérimental en incidence oblique

2.2.3.1.1 Description du montage

Le faisceau laser arrive sur le film ou sur l'interface liquide/liquide avec un angle d'incidence donné. Le faisceau réfléchi est collecté avec un angle très proche. En effet, la loi de Snell –Descartes étendue au domaine non linéaire donne, à cause de la dispersion, un angle réfléchi pour la SHG légèrement différent de l'angle incident de la lumière fondamentale.

L'intérêt d'une telle configuration, en incidence oblique, est de pouvoir étudier l'intensité du signal généré en fonction de la polarisation du faisceau incident. Ce type d'expériences est réalisé dans le cinquième et sixième chapitre aussi bien pour étudier des interfaces air/liquide que des interfaces liquide/liquide. Le montage, décrit Figure 17, consiste à focaliser le laser femto-seconde sur l'interface et à étudier le signal de génération de second harmonique.

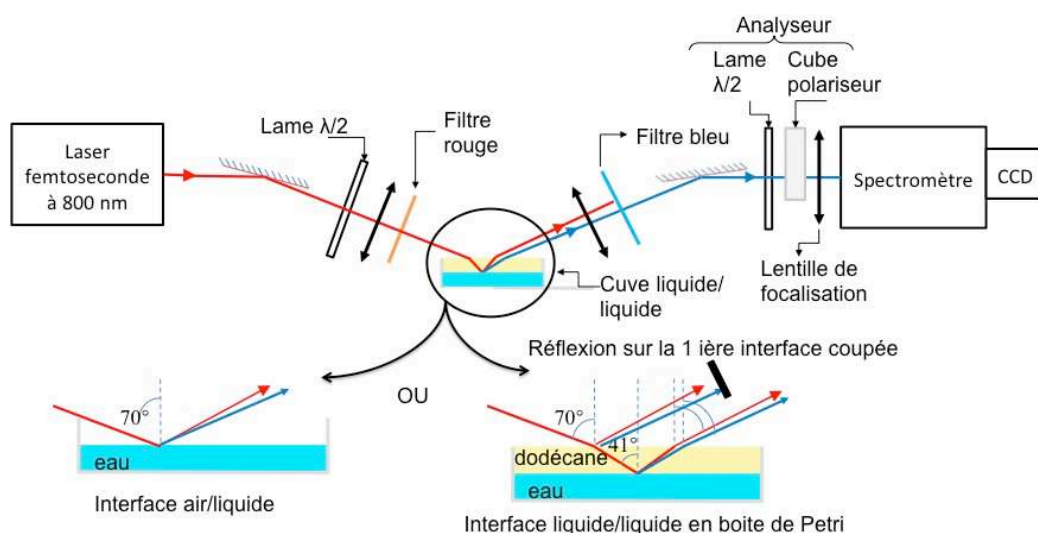


Figure 17 : schéma de principe du montage « SHG en incidence oblique »

Le laser utilisé est un oscillateur Titane-Saphir fournissant des impulsions d'une durée de 70 fs à un taux de répétition de 80 MHz (modèle Tsunami, Spectra Physics). La longueur d'onde est d'environ 800 nm. La polarisation de ce faisceau est contrôlée par une lame demi-onde. Cette lame est montée sur une platine de rotation motorisée et automatisée avec une précision au dixième de degré. Le faisceau traverse ensuite un filtre passe-bas qui stoppe tout signal à la fréquence 2ω éventuellement généré par des optiques situées avant la surface, notamment la lame demi-onde qui contient une fine lame de quartz. La focalisation du faisceau laser est réalisée à l'aide d'une lentille de distance focale 10 cm, avec un angle d'incidence à environ 70° par rapport à la normale. Le signal harmonique généré à 2ω , soit à

$\lambda=400$ nm, est collecté après focalisation sur l'entrée du détecteur. Ce dispositif est composé d'un monochromateur et d'une caméra CCD refroidie à -70° . Ce montage permet d'étudier l'intensité du signal récolté en fonction de la polarisation incidente pour les trois composantes du champ harmonique, verticalement (P), horizontalement (S) et à 45° (45). Lorsque, dans les études des chapitres suivants rien ne sera précisé, cela signifiera que l'angle γ de la polarisation du laser incident sera prise égal à 0° correspondant à un état de polarisation p et le signal SHG sera détecté sur l'état P de polarisation de sortie (cette configuration est couramment notée pP).

Dans le cas des mesures pour des interfaces liquide/liquide, nous avons pris soin de bien vérifier que le faisceau qui est détecté provient bien de la réflexion sur l'interface liquide/liquide et non sur la première interface air/liquide.

2.2.3.1.2 SHG résolue en polarisation pour des interfaces nues air/liquide et liquide/liquide

Pour illustrer l'utilisation du montage précédent, nous allons présenter, Figure 18 et Tableau 1, les résultats obtenus pour les courbes de SHG résolue en polarisation pour des interfaces nues air/eau pure et dodécane/eau pure.

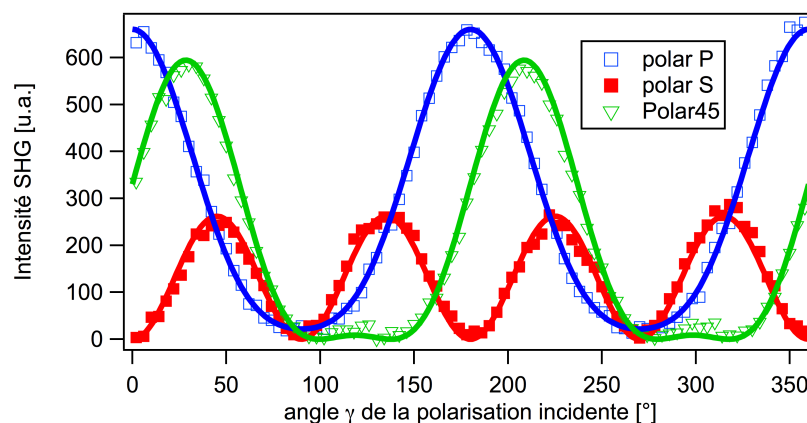


Figure 18 : Mesure expérimentale résolue en polarisation d'une interface air/eau pure (points). Les traits continus correspondent à l'ajustement des points expérimentaux avec le modèle détaillé ci-dessus.

A partir de l'ajustement des points expérimentaux avec le modèle (équation 18) et des valeurs des a_i données dans le Tableau 1, nous avons pu en déduire la valeur des éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ présentés également Tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs numériques utilisées pour décrire l'interface air/eau. Tableau de gauche : valeurs des a_i calculées pour un angle d'incidence égal à 70° et des indices optiques valant $n_{\text{air}}=1$ et $n_{\text{eau}}=1.33$. Tableau de droite : valeurs des éléments du tenseur obtenues par ajustement sur les points expérimentaux.

a_1	0,343042
a_2	-0,380076
a_3	0,190038
a_4	0,338886
a_5	0,343042

χ_{xxz}	0,389539579
χ_{zxx}	0,112213227
χ_{zzz}	1

On trouve ainsi, pour l'interface air/eau pure, les rapports des éléments du tenseur suivants :

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxz}} = 2.6 \quad \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{xxz}} = 0.3 \quad (23)$$

Ces rapports sont conformes à ceux données dans la littérature^{30,31}. La Figure 19 et le Tableau 2 présentent les résultats obtenus pour une interface liquide/liquide nue dodécane/eau.

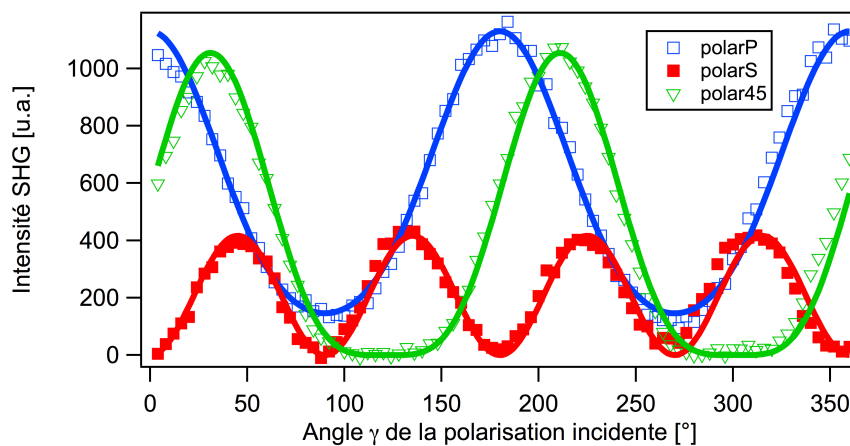


Figure 19 : Mesure expérimentale résolue en polarisation d'une interface dodécane/eau pure (points). Les traits continus correspondent à l'ajustement des points expérimentaux avec le modèle détaillé ci-dessus.

Tableau 2 : Valeurs numériques utilisées pour l'interface dodécane/eau. Tableau de gauche : valeurs des a_i calculées pour un angle d'incidence égal à 41° et des indices optiques valant $n_{\text{dodécane}}=1.42$ et $n_{\text{eau}}=1.33$. Tableau de droite : valeurs des éléments du tenseur obtenues par ajustement sur les points expérimentaux.

a_1	0,740528	χ_{xxz}	0,181906319
a_2	-0,75578	χ_{zxx}	0,107755096
a_3	0,37789	χ_{zzz}	1
a_4	0,318634		
a_5	0,740528		

On trouve ainsi, pour l'interface dodécane/eau, les valeurs suivantes pour le rapport des éléments du tenseur :

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxz}} = 5.5 \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{xxz}} = 1.1 \quad (24)$$

Ces valeurs sont également en accord avec celles trouvées dans la littérature^{32,33}.

2.2.3.2 Profilométrie

La seconde configuration utilise un faisceau sous incidence normale focalisé par un objectif de microscope. Cette approche présente l'avantage d'une focalisation plus forte, ce qui augmente de façon notable l'intensité du faisceau et donc le signal collecté. Cependant, il ne permet pas de mesurer une variation de signal avec l'angle de polarisation incident. En effet, les vecteurs \mathbf{s}_{in} et \mathbf{p}_{in} décrits auparavant se trouvent tous les deux dans le plan de la surface. En revanche, ce type de montage va permettre de réaliser des mesures de profilométrie SHG en fixant l'objectif du microscope sur une platine de translation motorisée micrométrique. Ce montage sera utilisé dans les études du chapitre 4 et est schématisé Figure 20.

Le même laser que pour l'incidence oblique est utilisé. Il est alors focalisé par un objectif Olympus PLN X10 (ouverture numérique 0.25, distance de travail 10.6 mm) et le faisceau SHG à 400 nm est généré par réflexion sur l'interface, récolté par l'objectif microscopique et envoyé vers la détection à l'aide d'un miroir dichroïque. Le filtre bleu, en plus du miroir dichroïque permet quant à lui de limiter à la fois le faisceau fondamental et le bruit environnant. Une lentille convergente permet de focaliser le faisceau sur la fente du spectromètre. L'interface étudiée sera une interface liquide/liquide formée dans une cuvette pour les études de la 1^{ière} partie du chapitre 4 ou une interface air/liquide réalisée en cuve de Langmuir pour les études de la 2^{ième} partie du chapitre 4. Ce type de montage a été développé

avec l'objectif, à plus long terme, de pouvoir sonder l'interface liquide/liquide d'une goutte montante et ainsi pouvoir coupler les mesures optiques non linéaire avec des mesures de tension interfaciale liquide/liquide.

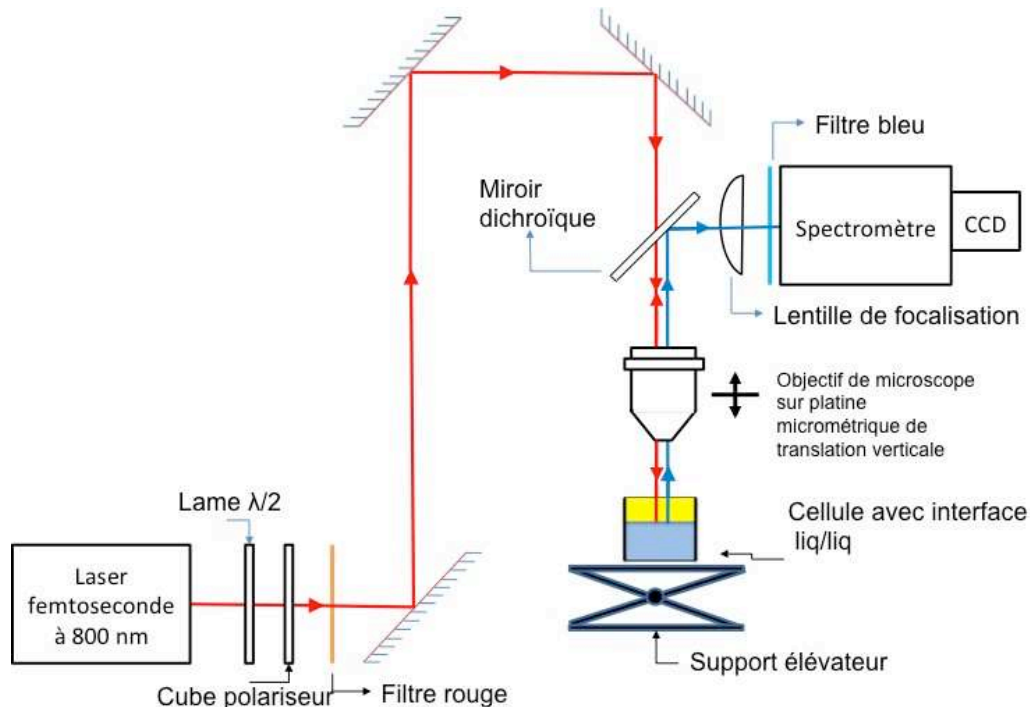


Figure 20 : Schéma du montage SHG en incidence normale

A titre d'illustration, la Figure 21 présente la profilométrie, c'est à dire l'évolution du signal SHG obtenu en déplaçant de façon micrométrique en Z l'objectif du microscope pour un système nu dodécane/eau. Nous pouvons visualiser la position de la 1^{ière} interface air/dodécane lorsque l'objectif du microscope est à la position $z=-6$ mm. Ce pic est obtenu lorsque le faisceau est focalisé exactement sur l'interface. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'interface dodécane/eau pour la position de l'objectif $z=-3.8$ mm. Nous présenterons au chapitre 4 un modèle pour expliquer cette évolution du signal en SHG en fonction de la position de l'objectif du microscope.

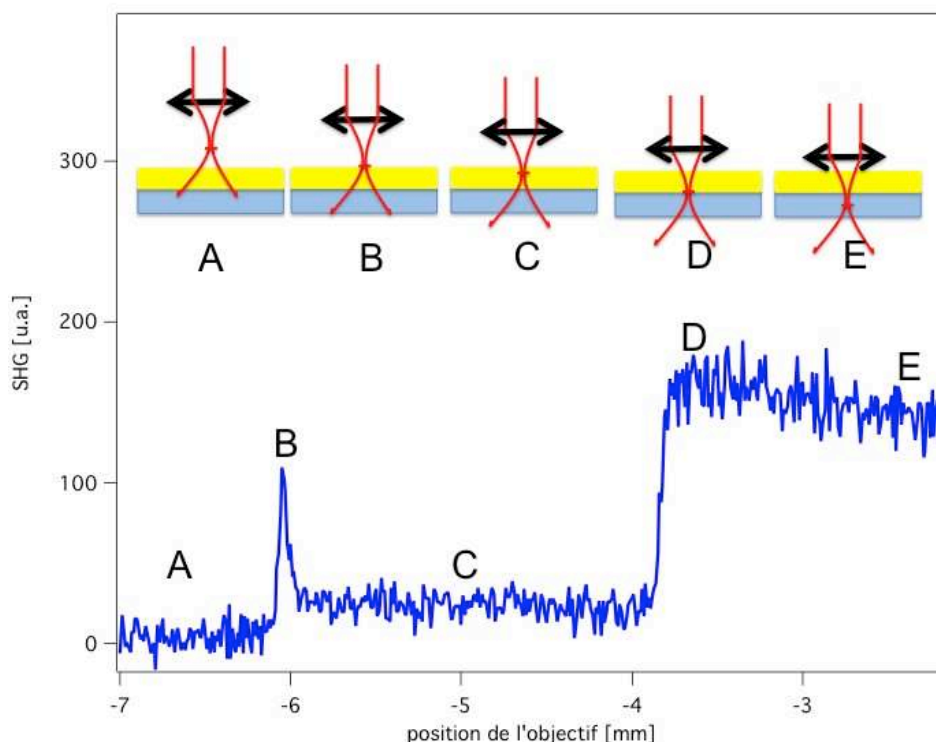


Figure 21 : Profilométrie SHG pour une interface dodécane/eau. Le faisceau laser est focalisé sur l'interface air/dodécane pour la position B et sur l'interface dodécane/eau pour la position D.

2.3 Bibliographie

- (1) Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley & Sons Inc, 1997.
- (2) Chang, C. H.; Franses, E. I. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 100, 1.
- (3) *Nima trough manual*, NIMA Technology, 6th Edition.
- (4) Born, M.; Wolf, E.; *Principles of Optics*, Cambridge University Press: 1999.
- (5) Honig, D.; Mobius, D. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 4590.
- (6) Henon, S.; Meunier, J. *Review of Scientific Instruments* **1991**, 62, 936.
- (7) Rotenberg, Y.; Boruvka, L.; Neumann, A. W. *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, 93.
- (8) **Hansen, F. K.; Rodsrud, G. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 141, 1.
- (9) Fordham, S. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1948**, 194, 1.
- (10) Stauffer, C. E. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69, 1933.

- (11) Girault, H. H. J.; Schiffrin, D. J.; Smith, B. D. V. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, *101*, 257.
- (12) Song, B. H.; Springer, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *184*, 64.
- (13) Song, B. H.; Springer, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *184*, 77.
- (14) Rabut, C.; Cours modélisation INSA toulouse <http://www-gmm.insa-toulouse.fr/~rabut/enseignement/DesDonneesAuxModeles/polycopSplines.pdf>
- (15) Champory, R. Stage école ingénieur Phelma, 2012
- (16) Eiseenthal, K. B. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1343.
- (17) Corn, R. M.; Higgins, D. A. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 107.
- (18) Boyd, R. W. *Nonlinear optics*, 2008.
- (19) Hecht, E. *optics*; 4th ed.; Addison Wesley, 2002.
- (20) Agostini, P.; DiMauro, L. F. *Reports on Progress in Physics* **2004**, *67*, 813.
- (21) Diu, B. *La mathématique du physicien*; Odile Jacob, 2010.
- (22) Clays, K.; Persoons, A. *Physical Review Letters* **1991**, *66*, 2980.
- (23) Clays, K.; Hendrickx, E.; Triest, M.; Verbiest, T.; Persoons, A.; Dehu, C.; Bredas, J. L. *Science* **1993**, *262*, 1419.
- (24) Roke, S.; Gonella, G. In *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 63*; Johnson, M. A., Martinez, T. J., Eds. 2012; Vol. 63, p 353.
- (25) Malgrange, C.; Ricolleau, C.; Lefaucheau, F. *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*; EPD science, CNRS edition, 2011.
- (26) Tamburello Luca, A., thèse EPFL, Lausanne, 1996.
- (27) Martin-Gassin, G.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12958.
- (28) Gassin-Martin, G. Thèse université Lyon 1, 2007. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00150850>
- (29) Brevet, P.-F. *Surface Second Harmonic Generation*; presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- (30) Zhang, W. K.; Zheng, D. S.; Xu, Y. Y.; Bian, H. T.; Guo, Y.; Wang, H. F. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 224713
- (31) Luca, A. A. T.; Hebert, P.; Brevet, P. F.; Girault, H. H. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1995**, *91*, 1763.
- (32) Goh, M. C.; Hicks, J. M.; Kemnitz, K.; Pinto, G. R.; Bhattacharyya, K.; Heinz, T. F.; Eiseenthal, K. B. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 5074.
- (33) Conboy, J. C.; Daschbach, J. L.; Richmond, G. L. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 9688.

Chapitre 3 : Cinétique de transfert du TritonX-100 à une interface Liq/Liq

Ce chapitre va présenter des études concernant le transfert d'une molécule modèle surfactante à travers une interface liquide/liquide. Cette molécule n'est pas complexante mais l'objectif de cette première partie du travail est de sonder une cinétique de transfert de phase la plus « simple possible » en observant spécifiquement le comportement de l'interface liquide/liquide. Pour ce faire, nous allons mesurer, au cours du transfert, l'évolution de la tension interfaciale, notée dans la suite γ ou IFT, en utilisant un tensiomètre à goutte pendante (voir chapitre 2). A partir de l'évolution de γ , nous pourrions ainsi connaître la quantité Γ de surfactants adsorbés sur l'interface au cours du temps.

Les aspects concernant le partage (ou la partition) de molécules tensioactives entre une phase aqueuse et organique, ainsi que leur dynamique de transfert de phase, ont été décrits en détail dans la revue ci-après¹. Ces auteurs ont montré que pour ce type de molécules, l'évolution de la tension interfaciale n'est pas seulement contrôlée par l'adsorption des molécules sur l'interface, mais est aussi contrebalancée par la désorption de l'autre côté de l'interface. Ces deux actions, adsorption d'un côté et désorption de l'autre côté, entrent en compétition pour le peuplement de l'interface, jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre, qui correspond au partage du surfactant dans les deux phases.

Nous avons choisi d'étudier le transfert du TritonX-100, dont la formule chimique est donnée Figure 1, car c'est une molécule amphiphile soluble à la fois en phase aqueuse et en phase organique. Son coefficient de partage, défini comme le rapport de la concentration de surfactant en phase organique et de la concentration de surfactant en phase aqueuse, est assez proche de 1². Cette propriété lui confère ainsi la possibilité de transférer spontanément d'une phase à l'autre.

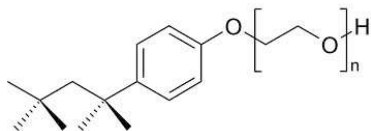


Figure 1. Formule chimique de la molécule de TritonX-100 (n=10).

Le comportement du TritonX-100, que l'on notera par la suite TX-100, a déjà été beaucoup étudié aux interfaces air/eau^{3,4,5,6} et liquide/liquide^{7,8,9,10}. En particulier, il a été montré que la cinétique d'adsorption du TX-100 à l'interface air/eau était essentiellement contrôlée par la diffusion⁵, alors que la cinétique de désorption était contrôlée à la fois par la diffusion et par une cinétique chimique sur l'interface¹¹.

L'originalité des mesures décrites dans ce chapitre concerne la comparaison de l'évolution de la tension interfaciale pour deux voies de transfert différentes. Dans la configuration que nous appellerons "configuration A" le TX-100 va transférer du dodécane vers l'eau et dans la "configuration B", il va transférer de l'eau vers le dodécane. Nous allons, dans un premier temps, présenter la caractérisation des états d'équilibre du système ternaire eau/TritonX-100/dodécane. Ensuite, nous présenterons des résultats expérimentaux concernant l'évolution de la tension interfaciale au cours du transfert. Enfin, nous présenterons deux modèles théoriques pour tenter d'expliquer ces résultats expérimentaux.

3.1 Etude des états d'équilibre du système eau/TritonX-100/dodécane

3.1.1 Etude du coefficient de partage : K_p

3.1.1.1 Définition

Tout le diagramme de phase du système ternaire eau/TritonX-100/dodécane ne sera pas exploré mais nous allons seulement caractériser le système dans une zone où il est biphasique. Cette condition est réalisée pour de faibles concentrations en surfactants, typiquement inférieures à la concentration micellaire critique (CMC) dans l'eau qui est d'environ 250 $\mu\text{mol/L}$.

Le coefficient de partage va quantifier la façon dont le surfactant se répartit entre la phase aqueuse et la phase organique. Il est noté K_p , et est ainsi défini :

$$K_p = \frac{[\text{TX}]_{\text{organique}}}{[\text{TX}]_{\text{aqueux}}} \quad (1)$$

où $[\text{TX}]_{\text{organique}}$ correspond à la concentration du surfactant en phase organique et $[\text{TX}]_{\text{aqueux}}$ correspond à la concentration du surfactant en phase aqueuse. Ce coefficient de partage peut

également s'exprimer en fonction du potentiel chimique standard du surfactant dans chaque phase :

$$\ln(K_p) = \frac{\mu_{\text{eau}}^0 - \mu_{\text{dodécane}}^0}{kT} \quad (2)$$

3.1.1.2 Méthode expérimentale

Pour mesurer ce coefficient de partage K_p , la titration du surfactant dans chaque phase sera réalisée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le protocole utilisé est détaillé dans la suite.

3.1.1.2.1 Détermination des coefficients d'extinction molaire du TX-100

Le TX-100 absorbe dans la région proche UV grâce à son groupement phényle, comme on peut le voir sur les Figure 2 et Figure 4. Des courbes d'étalonnage de l'absorbance du TX-100 en fonction de sa concentration dans chaque phase ont été réalisées et sont présentées en Figure 3 et Figure 5.

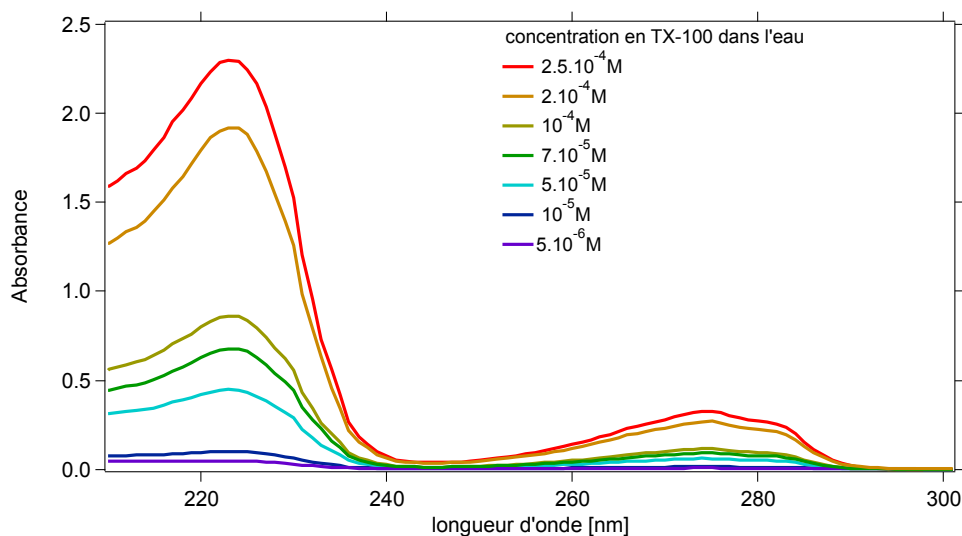


Figure 2 : spectre d'absorption du TritonX-100 en solution dans l'eau.

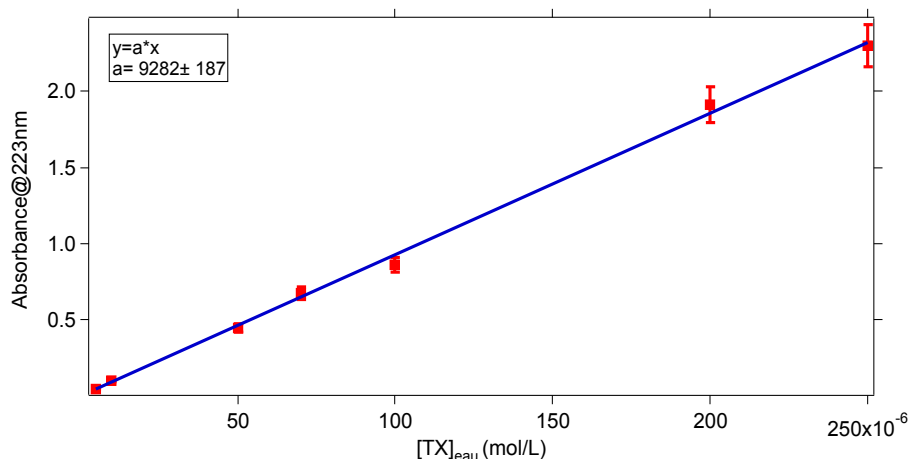


Figure 3: Courbe d'étalonnage de l'absorbance du TritonX-100 dissous dans l'eau à 223nm.

A partir de la courbe d'étalonnage de la Figure 3, et sachant qu'une cuvette de 1 cm de longueur de chemin optique a été utilisée, nous pouvons en déduire le coefficient d'extinction molaire du TritonX-100 dans l'eau à 223 nm :

$$\epsilon_{223\text{nm},\text{eau}} = 9300 \pm 200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (3)$$

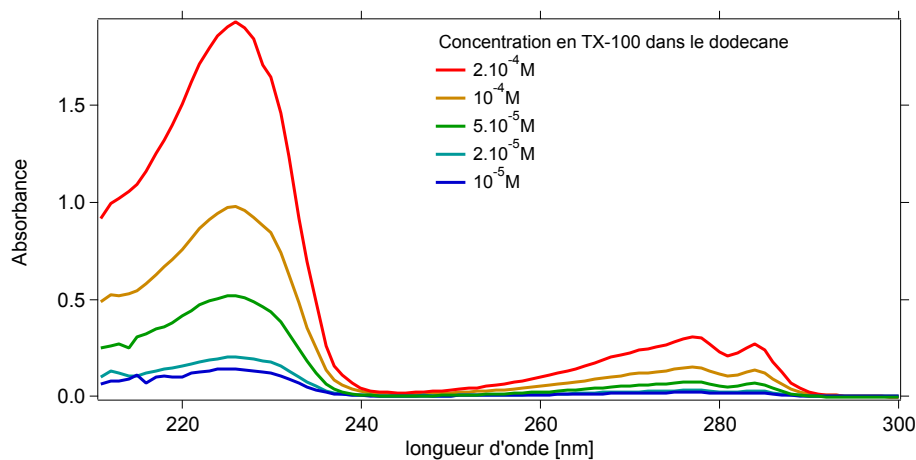


Figure 4: Spectre d'absorption du TritonX-100 en solution dans le dodécane.

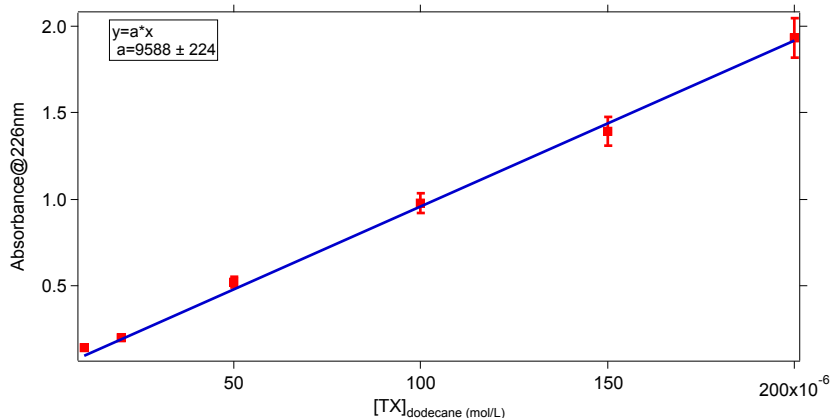


Figure 5 : Courbe de l'absorbance du TritonX-100 dissous dans le dodécane à 226nm.

De la même manière, en utilisant la courbe d'étalonnage de la Figure 5, nous pouvons en déduire le coefficient d'extinction molaire du TritonX-100 dans le dodécane à 226 nm :

$$\epsilon_{226\text{nm},\text{dodécane}} = 9600 \pm 300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \quad (4)$$

3.1.1.2.2 Protocole de détermination du K_p

Afin de doser la quantité de surfactant dans chaque phase à l'équilibre, le protocole décrit sur la Figure 6 a été utilisé.

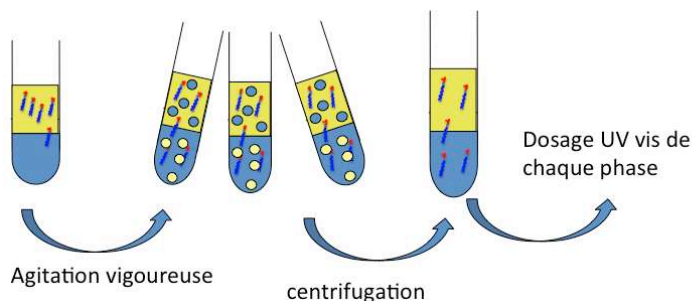


Figure 6 : Protocole de préparation de phases équilibrées

Le surfactant est initialement dissous dans une phase, par exemple dans 10 mL de dodécane. On rajoute ensuite la même quantité de l'autre phase, ici 10 mL d'eau. On agite ensuite vigoureusement pendant 5 min, puis on centrifuge à 5000 tours/min pendant 20 minutes pour bien re-séparer les phases. On dose ensuite la quantité de surfactant dans chaque phase par UV-visible en utilisant les courbes de calibration faites au paragraphe précédent. Toutes ces manipulations ont été réalisées à la température de $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Les résultats que l'on a obtenus sont présentés Figure 7.

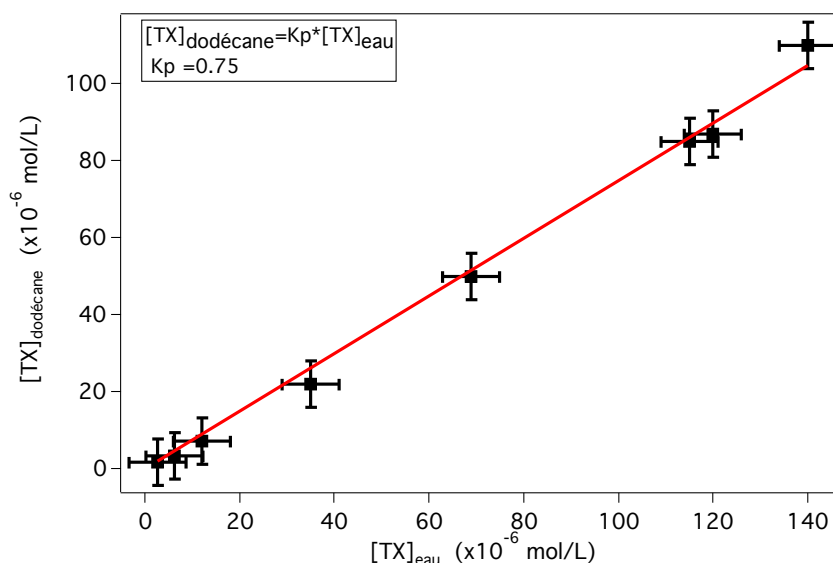


Figure 7 : Concentration de TritonX-100 dans le dodécane par rapport à sa concentration dans l'eau. La pente de la droite obtenue par régression linéaire donne le coefficient de partage.

On trouve ainsi un coefficient de partage K_p égal à 0.75 ± 0.05 à 22°C . Cela correspond à une différence d'enthalpie libre de solvation de $-\ln(K_p) = 0.29 \text{ kT}$, ce qui est relativement bas et fait donc du TritonX-100 un bon candidat pour étudier sa cinétique réversible de transfert. Cette valeur du coefficient de partage du TritonX-100 est en accord avec les valeurs données dans la littérature : dans le système hexane-eau, il a été trouvé 0.82 à 20°C par Ravera et al² et 0.71 à 25°C dans le système heptane-eau¹².

3.1.2 Etude de l'isotherme d'adsorption

Après avoir caractérisé les états d'équilibre entre les deux milieux volumiques, nous allons maintenant nous intéresser aux relations entre la quantité de surfactant dissous dans chaque milieu volumique et la quantité adsorbée à l'interface liquide/liquide. Pour se faire, nous allons mesurer la tension interfaciale liquide/liquide γ pour un système eau/TritonX-100/dodécane préalablement équilibré. La méthodologie employée est la suivante. La phase aqueuse équilibrée avec la phase organique obtenue dans la partie 3.1.1.2.2 est mise dans une cuve. De la même façon, la phase organique équilibrée est mise dans la seringue pour former une goutte de dodécane. La Figure 8 reporte l'évolution de la tension interfaciale après la formation de la goutte. On peut voir que cette tension interfaciale diminue, à cause de l'adsorption du surfactant sur l'interface, puis atteint un plateau. Par contre, il n'y a pas de remontée, ce qui sera très différent du comportement obtenu lorsque les deux milieux

volumiques n'ont pas été préalablement équilibrés et qui sera présenté au paragraphe suivant 3.2.

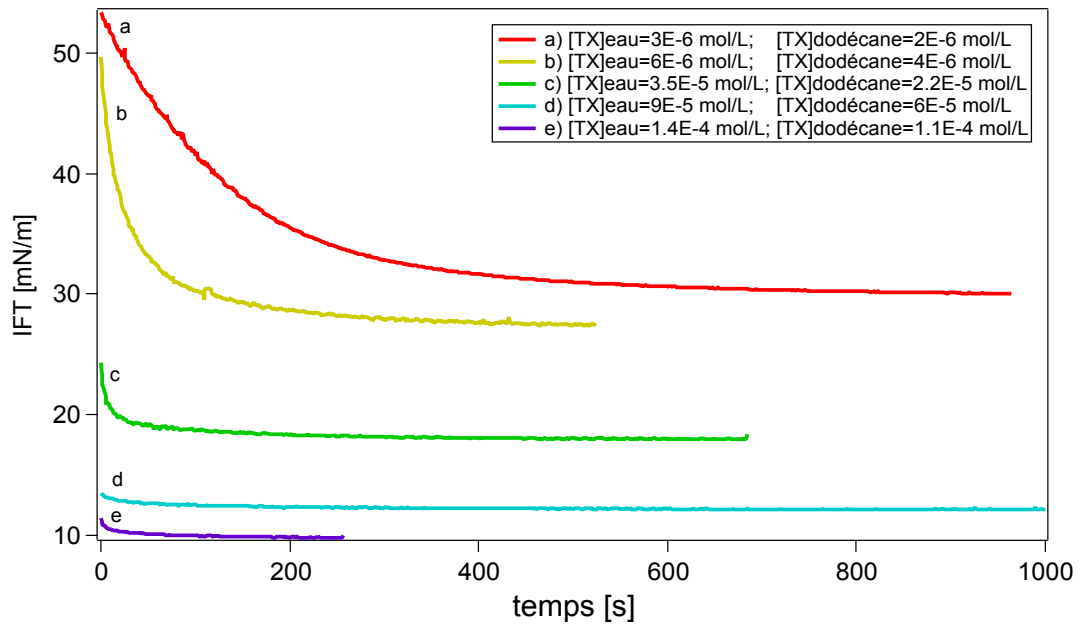


Figure 8 : Evolution de la tension interfaciale eau/dodécane pour des solutions équilibrées en TritonX-100. En encart est donnée la concentration en TX-100 dans chaque phase.

Pour décrire l'adsorption en fonction de la quantité de surfactant présente dans le système, on va reporter les valeurs de la tension interfaciale γ à l'équilibre de la Figure 8 en fonction de la concentration de surfactant dans la phase aqueuse, ou dans la phase organique. Ces résultats sont présentés Figure 9.

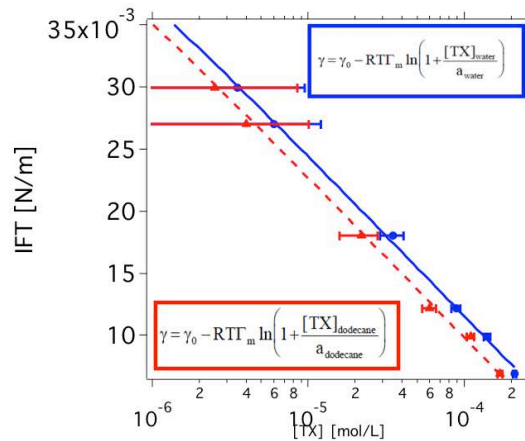


Figure 9 : Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en TritonX-100 exprimée dans la phase organique (point rouge), ou dans la phase aqueuse (point bleu). La ligne continue bleue et la ligne pointillée rouge correspondent à l'ajustement de ces données par une isotherme de Langmuir.

Ces données sont ajustées avec un modèle d'adsorption de Langmuir¹³ (chapitre 2, équation 4). Le surfactant étant présent ici dans les deux milieux volumiques, phase aqueuse et phase organique, la variation de tension interfaciale γ peut donc s'exprimer en fonction de la concentration de TritonX-100 dans la phase aqueuse, $[TX]_{\text{aqueux}}$, ou en fonction de la concentration de TritonX-100 dans la phase organique, $[TX]_{\text{organique}}$. On dira dans le premier cas que la phase aqueuse est la « phase de référence » et l'isotherme de Langmuir s'exprimera ainsi :

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{[TX]_{\text{aqueux}}}{a_{\text{aqueux}}} \right) \quad (5)$$

où γ est la tension interfaciale, γ_0 la tension interfaciale en l'absence de surfactant, R la constant des gaz parfaits, T la température, Γ_m l'adsorption à saturation et a_{aqueux} la constante de Langmuir-Szyszkowski. Dans le deuxième cas, si on exprime la variation de tension interfaciale en fonction de la concentration de TritonX-100 dans la phase organique, $[TX]_{\text{organique}}$, on dira que la phase organique est la « phase de référence », l'isotherme de Langmuir s'exprime alors :

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{[TX]_{\text{organique}}}{a_{\text{organique}}} \right) \quad (6)$$

Ces deux équations (5) et (6) sont en fait équivalentes dans un état d'équilibre si on assure que $a_{\text{aqueux}} = a_{\text{organique}}/K_p$. Le Tableau 1 donne les valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir que l'on obtient par ajustement des données expérimentales.

Tableau 1 : paramètre de l'isotherme de Langmuir exprimé en fonction de la concentration en TX-100 dans l'eau ou en fonction de la concentration en TX-100 dans le dodécane.

	Γ_m (mol.m ⁻²)	a (mol.L ⁻¹)
Isotherme de Langmuir coté eau	2.3×10^{-6}	$a_{\text{eau}} = 1.5 \times 10^{-7}$
Isotherme de Langmuir coté dodécane	2.3×10^{-6}	$a_{\text{dodécane}} = 1.1 \times 10^{-7}$

3.2 Evolution de la tension interfaciale pour le système préparé dans un état hors équilibre

Cette partie va présenter les résultats obtenus lorsque que l'on étudie l'évolution de la tension interfaciale pour un système préparé dans un état hors équilibre. « Hors-équilibre » signifie que les deux phases volumiques n'ont pas été préalablement mises en contact. Deux cas différents vont être étudiés, qui sont présentés sur la Figure 10, et qui vont conduire le surfactant à transférer soit de l'eau vers le dodécane, soit du dodécane vers l'eau. Le premier cas (cas A) va consister à former une goutte de dodécane avec du TritonX-100 dissous à l'intérieur dans une cuve contenant de l'eau pure. Le transfert du surfactant sera dans ce cas du dodécane vers l'eau. Puis nous présenterons le transfert dans l'autre sens (cas B) : une goutte d'eau avec du TritonX-100 sera formée dans une cuve de dodécane.

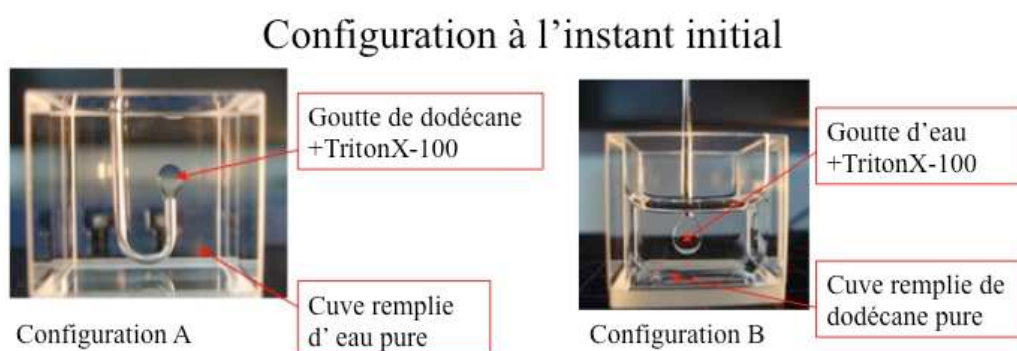


Figure 10 : Configuration géométrique initiale des deux cas étudiés.

3.2.1 Transfert du Triton du dodécane vers l'eau

La Figure 11 présente l'évolution de la tension interfaciale dans la configuration A pour diverses concentrations de TritonX-100 dans la goutte. Le Tableau 2 donne les volumes des gouttes formées suivant la concentration en surfactant utilisée.

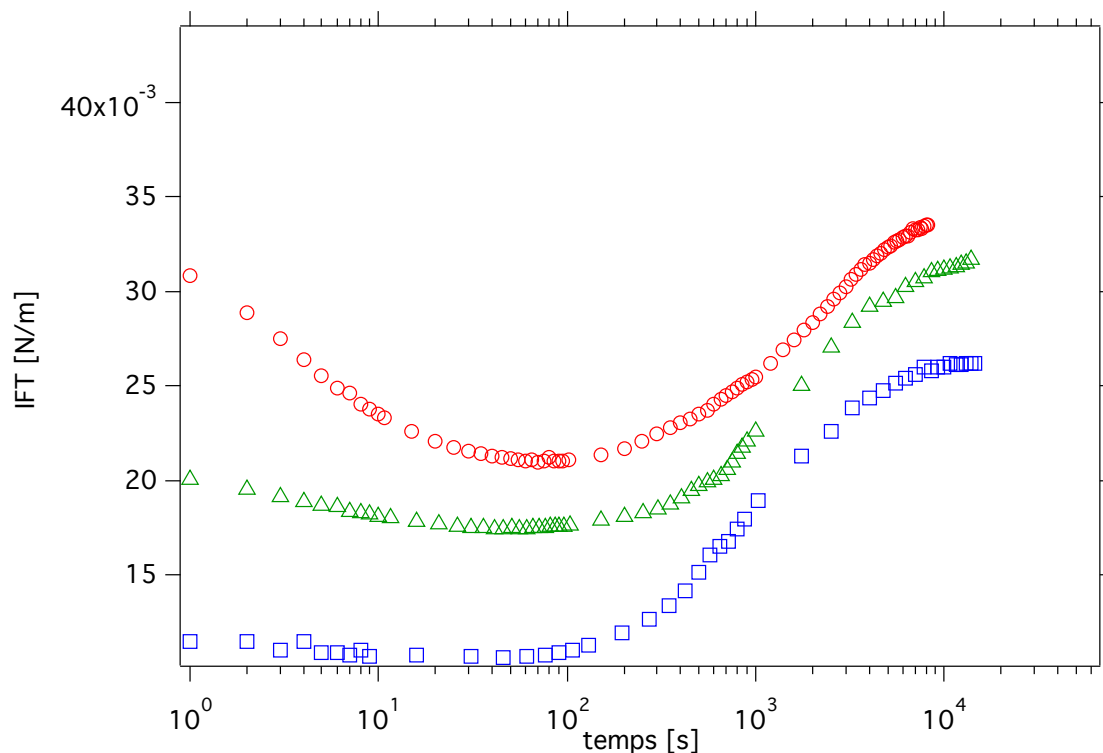


Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale dans la configuration A, après la formation d'une goutte de dodécane avec une concentration initiale $c_0=3.375 \times 10^{-5}$ mol/L (rond rouge), $c_0=7.5 \times 10^{-5}$ mol/L (triangle vert), et $c_0=2 \times 10^{-4}$ mol/L de TritonX-100. La cuve contient de l'eau pure.

On peut voir de façon qualitative que la tension interfaciale suit une évolution non monotone. Durant les 10 premières secondes après la formation de la goutte, la tension interfaciale diminue à cause de l'adsorption de surfactant sur la goutte. Puis, cette tension interfaciale reste stable lorsque le flux d'adsorption d'un côté est environ égal au flux de désorption de l'autre côté. Enfin, quand la goutte est quasiment « vidée » du surfactant, la tension interfaciale remonte et se stabilise à une valeur finale. Nous allons discuter et commenter de façon plus quantitative cette évolution dans la partie 3.3.1.3.1.

Tableau 2 : Paramètres géométriques des gouttes formées.

Données expérimentales	Concentration initiale en TX-100 dans la goutte	Volume de la goutte de dodécane (μL)	Volume d'eau (mL)
Carrés bleus	2×10^{-4}	10	5
Triangles verts	7.5×10^{-5}	18	5
Ronds rouges	3.375×10^{-5}	24	5

3.2.2 Transfert du Triton de l'eau vers le dodécane

La Figure 12 présente l'évolution de la tension interfaciale dans la configuration B pour diverses concentrations de TritonX-100 dans la goutte. Le Tableau 3 donne les volumes des gouttes formées suivant la concentration en surfactant utilisée.

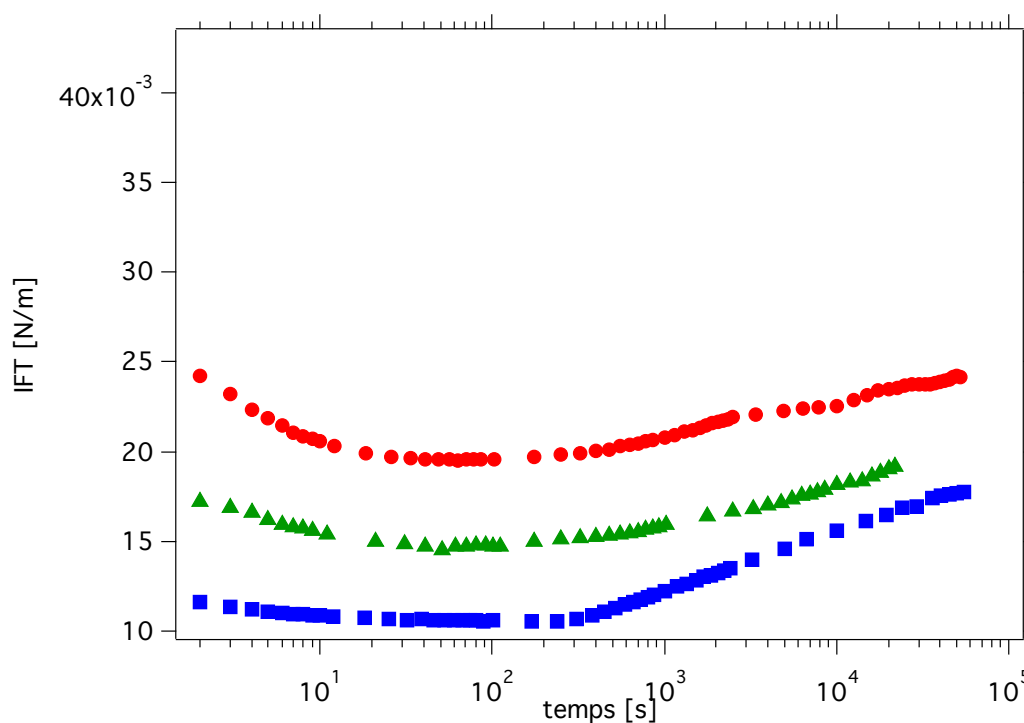


Figure 12 : Evolution de la tension interfaciale dans la configuration B, après la formation d'une goutte de d'eau avec une concentration initiale $c_0=3.375 \times 10^{-5}$ mol/L (rond rouge), $c_0=7.5 \times 10^{-5}$ mol/L (triangle vert), et $c_0=2 \times 10^{-4}$ mol/L de TritonX-100. La cuve contient du dodécane pure.

On peut voir que l'évolution de la tension interfaciale est assez différente par rapport au cas précédent, notamment en ce qui concerne l'évolution au temps long. En effet, comme

on peut le voir, après plus de 50 000 secondes, la tension interfaciale continue de remonter lentement.

Tableau 3 : Paramètres géométriques des gouttes formées.

Données expérimentales	Concentration initiale en TX-100 dans la goutte	Volume de la goutte d'eau (μL)	Volume de dodécane (mL)
Carrés bleus	2×10^{-4}	10	5
Triangles verts	7.5×10^{-5}	18	5
Ronds rouges	3.375×10^{-5}	24	5

Pour aller plus loin dans l'interprétation quantitative de ces données, nous allons maintenant présenter deux modèles théoriques de transferts interfaciaux.

3.3 Modèles théoriques pour expliquer l'évolution de la tension interfaciale

Ces deux modèles considèrent des milieux volumiques de géométrie sphérique et de taille finie. Cette dernière hypothèse est indispensable à prendre en compte. En effet, la concentration volumique dans la goutte loin de l'interface ne peut pas être considérée comme constante dans notre cas, contrairement aux expériences qui étudient l'adsorption de molécules sur une interface sans transfert. Cette hypothèse sur la taille finie du système est un élément indispensable pour pouvoir prédire une évolution non monotone de la tension interfaciale. Le fait de prendre en compte cette hypothèse exclu donc les modèles de dynamique de tension interfaciale de type Ward-Tordai qui supposent un demi milieu infini¹⁴.

Le premier modèle, que l'on appellera « le modèle de transfert contrôlé par la diffusion », ne considère que la diffusion volumique comme mode de transport du surfactant et suppose que l'interface reste à chaque instant à l'équilibre. Dans le second modèle, que l'on appellera « le modèle de transfert mixte », le transfert sera contrôlé à la fois par la diffusion et par une étape cinétique sur l'interface.

3.3.1 Modèle de transfert contrôlé par la diffusion

3.3.1.1 Description du modèle

Ce modèle a été initialement proposé par Liggieri¹⁵. Il suppose que l'adsorption a lieu sur l'interface d'une sphère de rayon R_1 , qui représente le milieu volumique 1 de la goutte liquide (phase aqueuse ou phase organique selon le cas). Cette sphère de rayon R_1 est entourée par une coquille sphérique de rayon R_2 , qui représente le milieu volumique 2 (l'autre phase) de la cuve. La Figure 13 donne une présentation schématique de ce modèle.

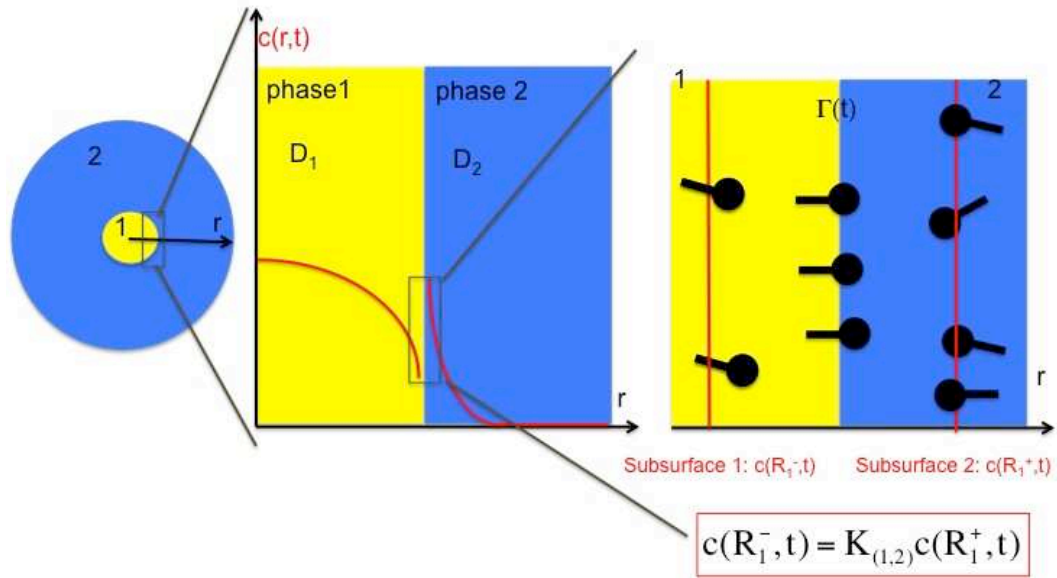


Figure 13 : Présentation schématique du modèle de transfert contrôlé par la diffusion

Ce modèle considère donc que la goutte est isolée du reste de la seringue. Cette hypothèse est vraie en première approximation comme cela a été montré par Yang *et al.*¹⁶, qui ont calculé l'évolution de la tension interfaciale en prenant en compte le système dans son ensemble, c'est à dire la goutte reliée à la seringue. Ce modèle suppose également que le transfert à travers l'interface est contrôlé par la diffusion, c'est à dire que la quantité de surfactants adsorbés notée Γ varie sous l'effet du flux diffusif de chaque côté de l'interface :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = -D_1 \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R_1^-} + D_2 \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R_1^+} \quad (7)$$

La concentration de surfactant est notée $c=c(r,t)$ à l'instant t et à la distance r de l'origine et D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion respectivement dans le milieu 1 et le milieu 2. Le transport par diffusion dans chaque phase est décrit par une loi de Fick :

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D_1 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \text{for } 0 < r < R_1 \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D_2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \text{for } R_1 < r < R_2\end{aligned}\quad (8)$$

Les conditions initiales sont :

$$\begin{aligned}c(r, 0) &= c_0 \quad \text{for } 0 < r < R_1 \\ c(r, 0) &= 0 \quad \text{for } R_1 < r < R_2\end{aligned}\quad (9)$$

dans le cas où le surfactant est initialement dissous dans la goutte (configuration A et B de la partie 3.2), ou bien

$$\begin{aligned}c(r, 0) &= 0 \quad \text{for } 0 < r < R_1 \\ c(r, 0) &= c_0 \quad \text{for } R_1 < r < R_2\end{aligned}\quad (10)$$

dans le cas où le surfactant est initialement dissous dans la cuve.

Les conditions aux limites sont:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R_2^-} = 0 \quad \text{and} \quad \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (11)$$

Le modèle considère que l'interface est à l'équilibre à chaque instant avec les deux phases adjacentes, c'est à dire que:

$$c(R_1^+, t) = K_{(2,1)} c(R_1^-, t) \quad (12)$$

où $K_{(2,1)}$ correspond au coefficient de partage K_p si le milieu 1 représente l'eau et le milieu 2 le dodécane. Dans le cas inverse, $K_{(2,1)}$ vaut K_p^{-1} . Enfin, la relation utilisée entre la concentration dans la sous-surface et l'adsorption est un isotherme de Langmuir:

$$\Gamma(t) = \Gamma_m \frac{c(R_1^-, t)}{a_1 + c(R_1^-, t)} \quad (13)$$

où a_1 est la constante de Langmuir-Szyszkowski et Γ_m est l'adsorption à saturation. Dans cette formulation, les relations (12) and (13) considèrent que la phase 1 est la phase de "référence", parce qu'on suppose que l'isotherme d'adsorption de cette phase est connue. Les relations (12) et (13) peuvent aussi être formulées dans le cas où on considère la phase 2 comme la phase de référence. Dans ce cas, l'isotherme d'adsorption s'écrit:

$$\Gamma(t) = \Gamma_m \frac{c(R_1^+, t)}{a_2 + c(R_1^+, t)} \quad (14)$$

et on a de façon similaire:

$$c(R_1^-, t) = K_{(1,2)} c(R_1^+, t) \quad (15)$$

Ces deux façons de formuler le problème sont équivalentes et on a $K_{(1,2)}=1/K_{(2,1)}$ et $a_2=a_1/K_{(1,2)}$. Finalement, pour calculer la tension interfaciale, qui est la grandeur accessible expérimentalement, on va utiliser que:

$$\gamma(t) = \gamma_0 + RT\Gamma_m \ln\left(1 - \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_m}\right) \quad (16)$$

Pour résoudre numériquement ce modèle, nous avons implémenté ces équations dans un code numérique de type « différences finies ». Le schéma de discrétisation est donné en annexe A.

Pour résumer ce modèle, les divers paramètres d'entrée sont les suivants. R_1 et R_2 les rayons des 2 sphères, D_1 and D_2 les coefficients de diffusion du surfactant dans chaque phase, T la température, Γ_m l'adsorption à saturation et a_1 (ou a_2) qui décrivent l'isotherme d'adsorption, γ_0 la tension interfaciale liquide-liquide en l'absence de surfactant, $K_{(1,2)}$ (ou $K_{(2,1)}$) le coefficient de partition, et c_0 la concentration initiale en surfactant. Le paramètre de sortie du modèle sera l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps.

3.3.1.2 Validation du code numérique

Afin de valider le code numérique du modèle, nous avons calculé avec ce programme l'évolution de la tension interfaciale en utilisant les mêmes paramètres d'entrée que ceux données dans la référence de Liggieri¹⁵. Les résultats qui ont été obtenus sont donnés sur la Figure 14. Comme on peut le voir, les deux calculs donnent la même évolution de la tension interfaciale. Ce test valide donc les résultats donnés par ce programme. Pour connaître le comportement de ce modèle en fonction des divers paramètres d'entrée, tels que la taille relative des deux milieux volumiques 1 et 2, les valeurs relatives des coefficients de diffusion et des coefficients de partage, nous renvoyons le lecteur à l'article original de Liggieri¹⁵. Nous allons maintenant plutôt nous focaliser sur la comparaison des données expérimentales liées au transfert du TritonX-100 avec ce modèle.

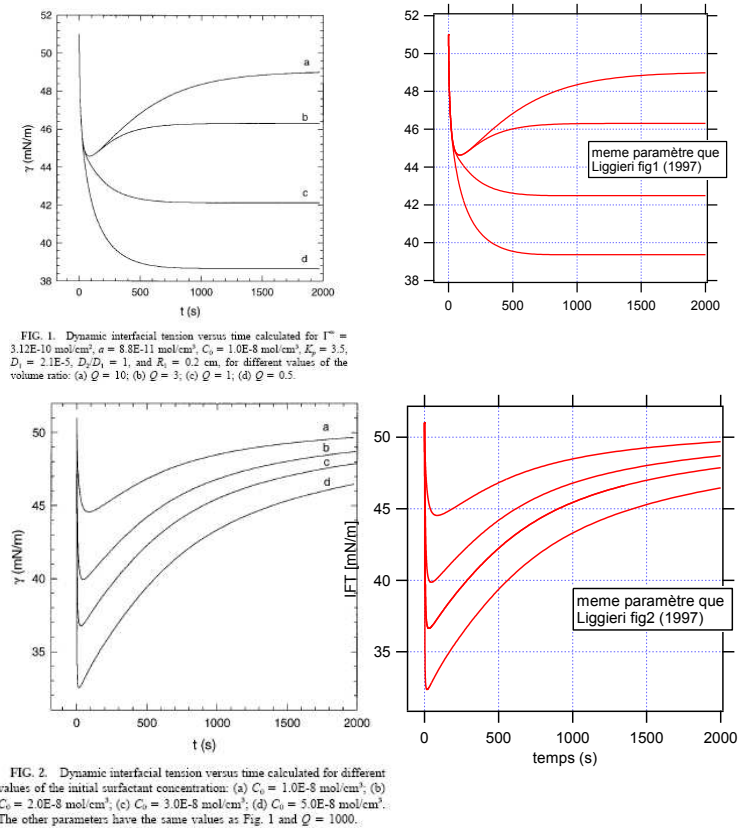


Figure 14 : Comparaison des résultats donnés par les calculs de Liggieri¹⁵ (figures à gauche) et les valeurs données par notre programme (figures à droite).

3.3.1.3 Comparaison entre le modèle de transfert contrôlé par la diffusion et les données expérimentales

3.3.1.3.1 Transfert du Triton du dodécane vers l'eau

La Figure 15 présente les données expérimentales et l'ajustement sur les coefficients de diffusion D_1 et D_2 du modèle. Les autres valeurs des paramètres utilisés dans le modèle sont fixées par la géométrie du problème (R_1 et R_2) et par l'état d'équilibre (Γ_m , a_{dodecane} , $K_{(1,2)}$) et leurs valeurs sont données dans le Tableau 4.

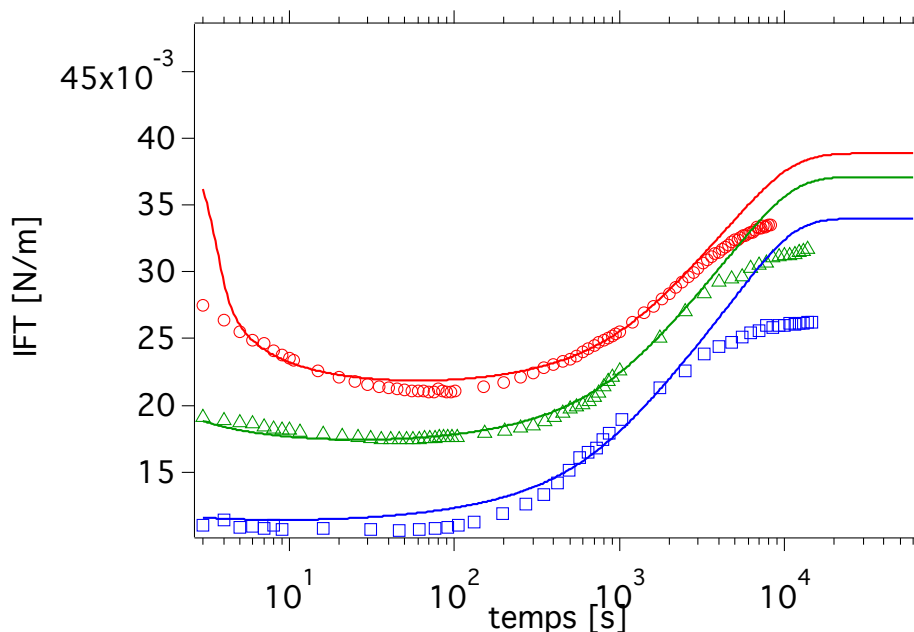


Figure 15 : Transfert du TritonX-100 du dodécane vers l'eau (configuration A). Les points sont les données expérimentales issues de la Figure 11. Les traits continus sont issus de l'ajustement du modèle de transfert contrôlé par la diffusion.

Tableau 4 : valeurs des paramètres du modèle présenté sur la Figure 15

$[TX]_{\text{initiale}}$ (mol/L)	R_1 (cm)	R_2 (cm)	D_1 (m ² /s)	D_2 (m ² /s)
2×10^{-4}	0.14	1	9×10^{-10}	8×10^{-10}
7.5×10^{-5}	0.16	1	9×10^{-10}	8×10^{-10}
3.375×10^{-5}	0.18	1	9×10^{-10}	8×10^{-10}

La Phase 1 est le dodécane et est considérée comme la phase de référence et la phase 2 est l'eau: les paramètres de l'isotherme d'adsorption sont dans ce cas: $a = a_{\text{dodécane}} = 1.1 \times 10^{-7}$ mol/L and $K_{(1,2)} = K_p^{-1} = 1.33$

Comme on peut le voir sur la Figure 15, le modèle s'ajuste assez bien avec les données expérimentales. Néanmoins, deux points méritent d'être discutés. Premièrement, la valeur des coefficients de diffusion D_1 et D_2 obtenus par l'ajustement est un peu plus grande que celle attendue. En effet, le coefficient d'autodiffusion du Triton X-100 dans l'eau a été mesuré à 1.5×10^{-10} m²/s par la technique de RMN à champ pulsé¹⁷, alors qu'il a été trouvé respectivement par le modèle 9×10^{-10} m²/s et 8×10^{-10} m²/s pour le coefficient de diffusion du TritonX-100 dans le dodécane et dans l'eau. Il a été montré sur des surfactants proches (C_iE_j) que la présence de convection¹⁸ due à des effets Marangoni¹⁹ peut accélérer les processus d'adsorption. Les valeurs des coefficients de diffusion trouvées par le modèle peuvent donc être considérées comme des valeurs effectives de coefficient de diffusion qui prennent en

compte ces effets convectifs engendrés par le transfert. Le deuxième point concerne l'état d'équilibre final. En effet, la valeur finale de la tension interfaciale est plus basse que celle prédite par le modèle. Diverses interprétations peuvent être évoquées. Cela peut venir des limites du modèle de la goutte sphérique : aux temps longs, la goutte n'est peut être pas tout à fait isolée de l'aiguille de la seringue. Dans ce cas, une petite quantité de surfactants de l'aiguille va passer dans la goutte et la quantité totale de surfactant injectée dans le système est donc légèrement sous évaluée. Une autre explication serait que l'adsorption/désorption du surfactant ne soit pas totalement réversible¹¹. Néanmoins, malgré ces quelques déviations, on peut voir que dans cette configuration A, le comportement général de la tension interfaciale est bien reproduit par le modèle de transfert contrôlé par la diffusion.

3.3.1.3.2 Transfert du Triton de l'eau vers le dodécane

La Figure 16 présente les données expérimentales et les résultats donnés par le modèle pour deux jeux de coefficients de diffusion D_1 et D_2 . Les autres valeurs des paramètres utilisés sont données dans le Tableau 5.

On peut voir que les prédictions du modèle théorique ne parviennent pas à reproduire la montée très lente de la tension interfaciale aux temps longs. Même en forçant le modèle avec des coefficients de diffusion très petits ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), le désaccord persiste. Il semble donc que dans ce cas, le modèle de transfert contrôlé par la diffusion n'est pas suffisant pour expliquer ces résultats. L'hypothèse de ce modèle qui nous paraît être à modifier concerne le fait que l'on a considéré l'étape de transfert sur l'interface comme infiniment rapide devant le temps caractéristique de transport par diffusion. Nous avons donc décidé de modifier ce modèle contrôlé par la diffusion en y rajoutant une étape cinétique de transfert sur l'interface. Nous allons donc maintenant décrire ce nouveau modèle.

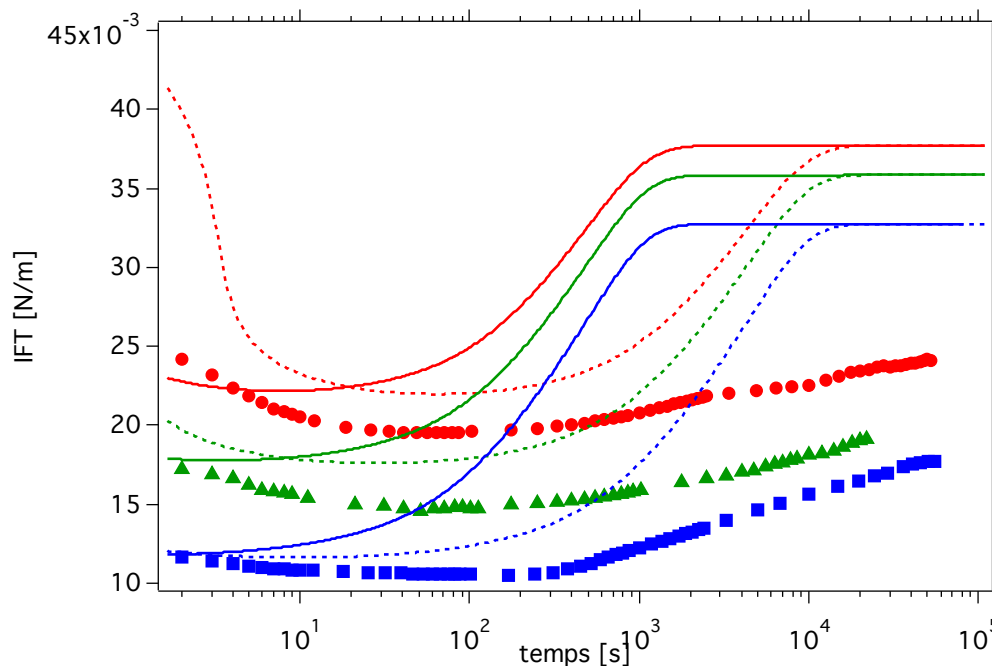


Figure 16 : Transfert du TritonX-100 de l'eau vers le dodécane (configuration B). Les points sont les données expérimentales issues de la figure 12. Les traits continus représentent le modèle de transfert contrôlé par la diffusion pour $D_1=8\times10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$, $D_2=9\times10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ (traits pleins) et $D_1=1\times10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ et $D_2=1\times10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ (traits pointillés).

Tableau 5 : valeurs des paramètres du modèle présenté sur la Figure 16

TX-100 concentration in droplet (mol/L)	R_1 (cm)	R_2 (cm)	D_1 (m^2/s)	D_2 (m^2/s)
2×10^{-4}	0.14	1	8×10^{-10}	9×10^{-10}
7.5×10^{-5}	0.16	1	8×10^{-10}	9×10^{-10}
3.375×10^{-5}	0.18	1	8×10^{-10}	9×10^{-10}
2×10^{-4}	0.14	1	1×10^{-10}	1×10^{-10}
7.5×10^{-5}	0.16	1	1×10^{-10}	1×10^{-10}
3.375×10^{-5}	0.18	1	1×10^{-10}	1×10^{-10}

La Phase 1 est l'eau et est considérée comme la phase de référence et la phase 2 est le dodécane: les paramètres d'adsorption sont: $a = a_{\text{eau}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ et $K_{(1,2)} = K_p = 0.75$

3.3.2 Modèle de transfert mixte contrôlé par la diffusion et une étape cinétique sur l'interface

3.3.2.1 Présentation du modèle

Nous avons développé ce modèle en introduisant dans le modèle précédent une étape cinétique sur l'interface. Ce modèle a également été proposé, de façon indépendante et publié parallèlement à notre travail, pour étudier le transfert de la triméthylamine (TEA)²⁰ à travers une interface liquide-liquide. Nous avons eu connaissance à posteriori de ce travail. La principale différence avec le modèle de transfert contrôlé par la diffusion est que l'interface n'est plus considérée comme étant à l'équilibre à chaque instant. Cela signifie que le coefficient de partage n'est pas assuré à chaque instant sur les deux cotés de l'interface:

$$c_{\text{sub},1}(t) \neq K_{(1,2)} c_{\text{sub},2}(t) \quad (17)$$

où l'on a défini :

$$\begin{aligned} c_{\text{sub},1}(t) &= c(r, t) \Big|_{r=R_1^-} \\ c_{\text{sub},2}(t) &= c(r, t) \Big|_{r=R_1^+} \end{aligned} \quad (18)$$

Pour prendre en compte cet effet, nous avons introduit une cinétique chimique sur l'interface qui sera décrite par une cinétique de type Langmuir–Hinshelwood qui est consistante avec une description de l'adsorption par une isotherme de Langmuir:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \Phi_{\text{ads}}^{(1)}(t) + \Phi_{\text{ads}}^{(2)}(t) - \Phi_{\text{des}}^{(1)}(t) - \Phi_{\text{des}}^{(2)}(t) \quad (19)$$

où

$$\Phi_{\text{ads}}^{(i)}(t) = k_{\text{ads}}^{(i)} \times c_{\text{sub},i}(t) \times \left(1 - \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_m}\right) \quad (20)$$

et

$$\Phi_{\text{des}}^{(i)}(t) = k_{\text{des}}^{(i)} \Gamma(t) \quad (21)$$

$k_{\text{ads}}^{(i)}$ est le taux d'adsorption dans la phase i ($i=1, 2$) and $k_{\text{des}}^{(i)}$ est le taux désorption dans la phase i ($i=1, 2$). Nous définissons également un flux de chaque côté de l'interface par:

$$\Phi^{(i)} = \Phi_{\text{ads}}^{(i)} - \Phi_{\text{des}}^{(i)} \quad (22)$$

Avec cette convention, $\Phi^{(1)} > 0$ signifie que le transfert a effectivement lieu de la phase 1 vers l'interface et de la même façon, $\Phi^{(2)} > 0$ signifie que le transfert a effectivement lieu de la phase 2 vers l'interface. Inversement, $\Phi^{(1)} < 0$ signifie que le transfert a effectivement lieu de

l'interface vers la phase 1. Pour le reste, les équations qui décrivent le transport du surfactant dans les milieux volumiques sont les mêmes que le modèle précédent contrôlé par la diffusion : équation (8), (9) et (10). Les conditions aux limites en 0 et R_2 sont les mêmes : équation (11). Par contre, la condition aux limites en R_1 stipule que le flux diffusif qui part ou arrive dans chaque milieu volumique est déterminé par les processus d'adsorption/désorption :

$$D_1 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_1^-} = -\Phi^{(1)} \quad \text{and} \quad D_2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_1^+} = \Phi^{(2)} \quad (23)$$

Pour retrouver les bons états d'équilibre, c'est à dire retrouver la bonne valeur du K_p à l'équilibre, il est nécessaire de fixer deux relations entre les quatre constantes cinétiques $k_{\text{ads}}^{(1)}$, $k_{\text{ads}}^{(2)}$, $k_{\text{des}}^{(1)}$ et $k_{\text{des}}^{(2)}$. En effet, pour pouvoir satisfaire les équations (13) et (14) dans un état d'équilibre on doit avoir :

$$\frac{k_{\text{ads}}^{(i)}}{k_{\text{des}}^{(i)}} = \frac{\Gamma_m}{a_i} \quad (24)$$

pour $i=1, 2$.

Ce modèle mixte est résumé sur la Figure 17. Il a les même paramètres d'entrée que le modèle diffusif (R_1 , R_2 , D_1 , D_2 , T , Γ_m , a_1 , γ_0 , $K_{(1,2)}$) en y ajoutant les constantes cinétiques $k_{\text{ads}}^{(1)}$ et $k_{\text{ads}}^{(2)}$. Les constantes $k_{\text{des}}^{(1)}$ et $k_{\text{des}}^{(2)}$ ne seront pas considérées comme des paramètres du modèle car leur valeur est fixée par la relation (24). Le détail de la méthode de résolution numérique du modèle est donné en annexe B.

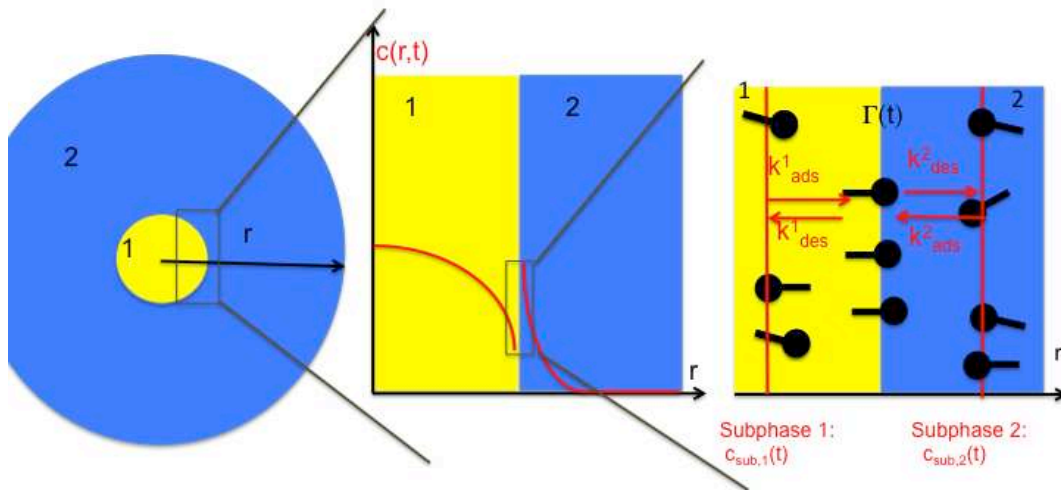


Figure 17 : Présentation schématique du modèle de transfert mixte de transfert

Avant de comparer ce modèle avec les données expérimentales, nous allons présenter quelques études de cas caractéristiques du modèle pour voir dans quelles conditions la

cinétique de l'interface devient prépondérante et/ou négligeable devant les phénomènes diffusifs.

3.3.2.2 Etudes du cas où la cinétique de l'interface devient très rapide

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux cas où les temps caractéristiques de l'étape cinétique deviennent très petits devant les temps caractéristiques diffusifs. Nous allons restreindre cette étude au cas où les coefficients cinétiques sont symétriques de chaque côté de l'interface, c'est-à-dire que $k_{ads}^{(1)} = k_{ads}^{(2)}$, et où le coefficient de partage est égale à 1 : $K_{(1,2)}=K_{(2,1)}=1$. Les autres paramètres ont les valeurs suivantes : $R_1=0.1$ cm, $R_2=1$ cm, $D_1=D_2=8\times 10^{-10}$ m²/s, $T=293$ °K, $\Gamma_m=2.3\times 10^{-6}$ mol/m², $\gamma_0=52$ mN/m, $a_1=1.5\times 10^{-7}$ mol/L et $c_0=7.5\times 10^{-5}$ mol/L.

3.3.2.2.1 Cas où le surfactant est initialement dissous dans la sphère de rayon R_1

Ce cas correspond aux conditions initiales de l'équation (9). La Figure 18 présente l'évolution de la tension interfaciale prédite par ce modèle pour diverses valeurs de k_{ads} variant de 1 à 0.001 cm.s⁻¹. Nous présentons également l'évolution de la tension interfaciale prédite par le modèle uniquement diffusif. Une petite remarque, dans cette partie, nous allons omettre les indices 1 ou 2 qui précisent le numéro de la phase dans les « k » cinétiques car nous travaillons avec des k symétriques.

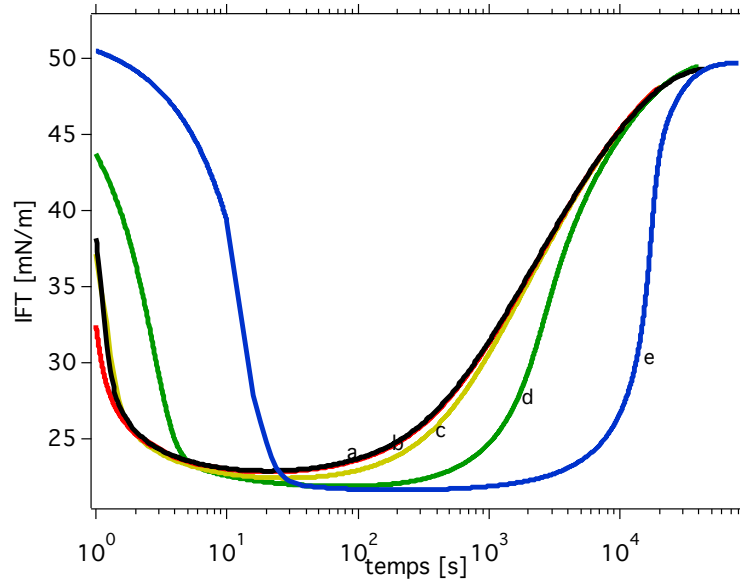


Figure 18 : Evolution de la tension interfaciale donnée par le modèle contrôlé par la diffusion (courbe noire a), donnée par le modèle mixte avec $k^1_{ads}=1 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe rouge b), $k^1_{ads}=0.1 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe jaune c), $k^1_{ads}=0.01 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe verte d) et $k^1_{ads}=0.001 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe bleue e).

La conclusion la plus importante de ces études est que lorsque la valeur de k^1_{ads} augmente, le modèle mixte tend vers le modèle de transfert contrôlé par la diffusion. En effet, dans ce cas, nous allons montrer que la cinétique de l'étape du transfert interfaciale peut être considérée comme infiniment rapide devant la diffusion des espèces dans les deux phases. Nous allons discuter ce point de façon quantitative.

Commençons par analyser la diminution de la tension interfaciale au temps court ($t < 10 \text{ s}$), lorsque $\phi^{(1)} \gg -\phi^{(2)}$. Dans ce cas, on peut alors négliger le transfert à travers l'interface. Le temps caractéristique d'adsorption²¹ pour un processus contrôlé par la diffusion est :

$$\tau_D \approx \frac{\Gamma_m^2}{Dc_{sub}^2} \quad (25)$$

Avec les valeurs de nos paramètres, cela donne un temps caractéristique d'adsorption d'environ 1 s. Pour un processus contrôlé par une étape cinétique sur l'interface, le temps caractéristique d'adsorption est alors²¹ :

$$\tau_k \approx (k_{ads})^{-1} \left(\frac{a}{\Gamma_m} + \frac{c_0}{\Gamma_m} \right)^{-1} \quad (26)$$

Cela donne, pour $k_{ads}=1 \text{ cm.s}^{-1}$ et $k_{ads}=0.1 \text{ cm.s}^{-1}$, une valeur du rapport τ_k/τ_D égale respectivement à 0.01 et 0.1. Cela explique pourquoi la courbe rouge b et la courbe jaune c

sont quasiment superposées à la courbe noire *a*. En effet, dans ces cas, l'étape cinétique de l'interface est très rapide devant la diffusion et le modèle mixte donne donc quasiment les mêmes résultats que le modèle contrôlé par la diffusion. Dans le cas où $k_{ads}=0.01 \text{ cm.s}^{-1}$, le ratio τ_k/τ_D est égal à 1 et le modèle mixte (courbe verte d) s'écarte sensiblement des résultats donnés par le modèle diffusif (courbe noire a). Cet effet est évidemment accentué lorsque $k_{ads}=0.001 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe bleue e). Dans ce dernier cas, c'est bien l'étape cinétique sur l'interface qui contrôle l'adsorption et plus la diffusion.

Discutons maintenant du comportement aux temps long ($t>100s$), lorsque $\phi^{(1)} \ll \phi^{(2)}$. La géométrie du système et en particulier le rapport des volumes des deux phases impose que la majorité du surfactant initialement présent dans la phase 1 va être dans la phase 2 dans l'état d'équilibre. En effet, pour $K_{(1,2)}=1$, la proportion de surfactant dans la phase 2 est supérieure à 99% de la quantité totale de surfactant. Ce point explique pourquoi on peut considérer que la phase 1 va se vider de son surfactant durant le transfert. Le temps caractéristique du transfert est donc environ le temps nécessaire pour vider la goutte de son soluté. Si on fait l'hypothèse que la diffusion contrôle cette vidange, le temps caractéristique de vidange par diffusion est donc :

$$\tau_{D,vidange} \approx \frac{R_1^2}{D_1} \approx 1000s \quad (27)$$

Ce temps est cohérent avec le comportement de la tension interfaciale calculé par le modèle. Dans le cas où la cinétique de l'étape chimique va dominer les phénomènes diffusifs, on peut voir que la remontée de la tension interfaciale se produira à des temps plus longs.

3.3.2.2.2 Cas où le surfactant est initialement dissous dans la coquille de rayon R_2

Nous allons maintenant présenter la même étude en changeant uniquement la condition initiale. Cette fois ci, le surfactant est initialement dissous dans la coquille, ce qui correspond aux conditions initiales de l'équation (10) avec les résultats présentés en Figure 19. On peut toujours conclure que le modèle mixte tend vers le modèle contrôlé par la diffusion pour les grandes valeurs de k_{ads} . On peut également remarquer qu'au temps court ($t<10s$), le comportement de la tension interfaciale est exactement le même. En particulier, aucun effet à propos du changement de la convexité de l'interface n'est détecté²²⁻²⁴. En effet, la longueur de déplétion sphérique définie par Alvarez *et al.*²² est quasiment la même que la longueur de déplétion plane. Au temps long, par contre ($t>100s$) le comportement de la

tension interfaciale est radicalement différent: une toute petite partie seulement de surfactant traverse effectivement l'interface ($<1\%$) et c'est pour cela qu'il n'y a pas de remontée de la tension interfaciale.

Ces deux études nous permettent de valider notre modèle numérique dans la mesure où l'on a montré que ce modèle redonne bien les mêmes valeurs que le modèle contrôlé par la diffusion dans la limite où le temps caractéristique de l'étape cinétique devient grand devant le temps caractéristique de diffusion.

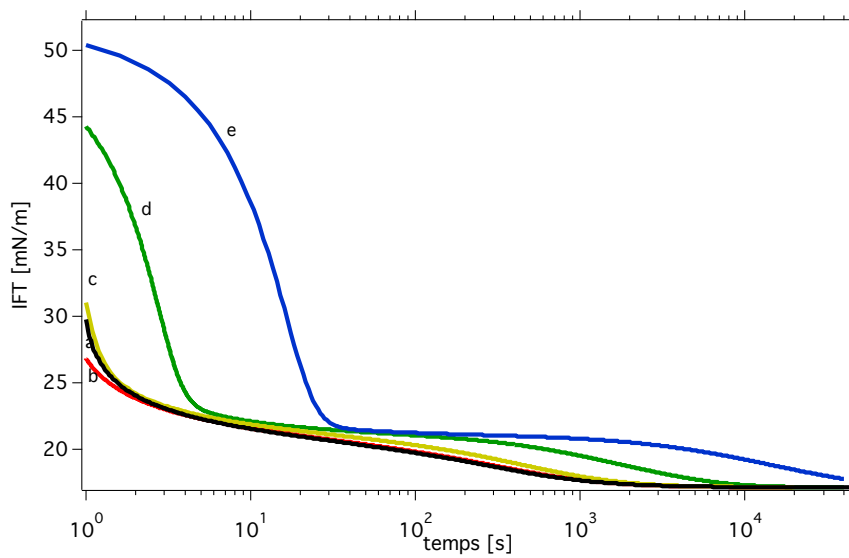


Figure 19 : Comparaison de l'évolution de la tension interfaciale donnée par le modèle contrôlé par la diffusion (courbe noire a) et donnée par le modèle mixte avec $k_{ads}^1 = 1 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe rouge b), $k_{ads}^1 = 0.1 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe jaune c), $k_{ads}^1 = 0.01 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe verte d) et $k_{ads}^1 = 0.001 \text{ cm.s}^{-1}$ (courbe bleue e).

3.3.2.3 Etudes de cas pour lequel un coté de l'interface est contrôlé par la diffusion et l'autre coté par l'étape cinétique

Cette étude de cas est importante car elle se rapproche de ce que l'on semble observer avec le TritonX-100. On va considérer que l'un des cotés de l'interface sera contrôlé par la diffusion avec l'un des $k_{ads}^{(i)}$ ($i=1$ ou 2) égal à 0.1 cm.s^{-1} et un rapport τ_k/τ_D égal à 0.1 . Inversement, l'autre coté de l'interface sera contrôlé par l'étape cinétique avec un coefficient cinétique $k_{ads}^{(i)}$ égal à 0.001 cm.s^{-1} donc un rapport τ_k/τ_D égal à 10 . La Figure 20 présente ces différents cas de façon schématique. On va alors étudier l'évolution de la tension interfaciale pour les deux conditions initiales, équation (9) ou équation (10). La Figure 21 donne les

résultats des calculs pour ces différentes configurations et pour un coefficient de partage $K_{(1,2)}$ variant entre 0.01 et 10.

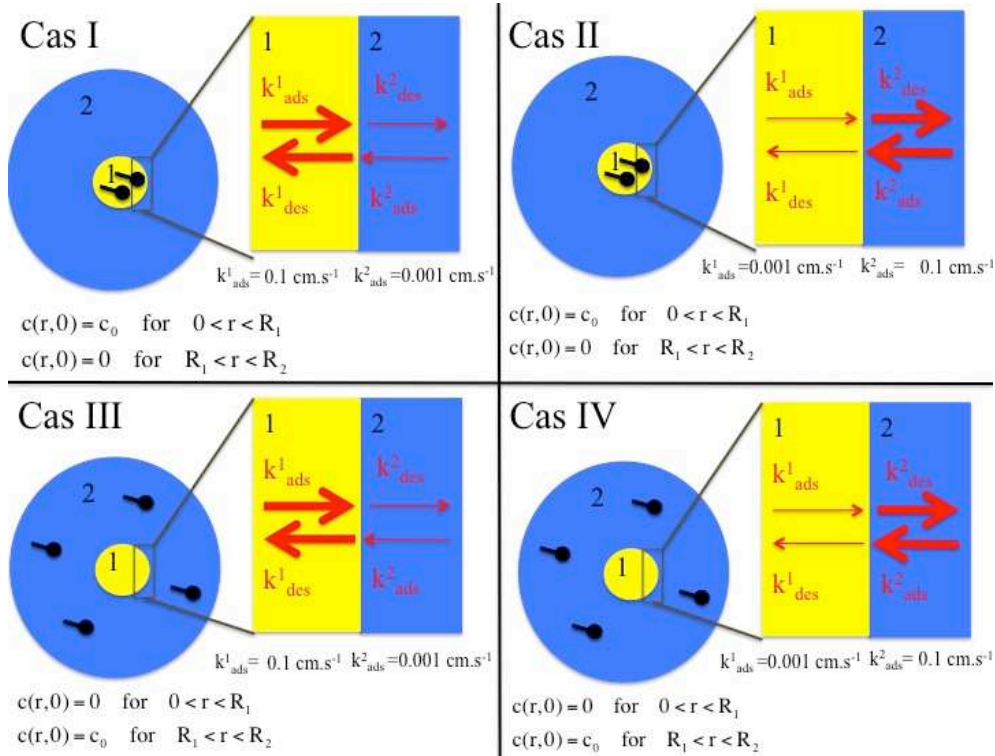


Figure 20 : Représentation schématique des diverses configurations étudiées.

Pour le cas I, l'adsorption est contrôlée par la diffusion et la désorption est contrôlée par l'étape interfaciale. Lorsque $K_{(1,2)}$ augmente, cela conduit à une remontée moindre de la tension interfaciale aux temps longs, ce qui est en accord avec le fait que le transfert est moindre. Les résultats montrent que le temps caractéristique du transfert peut être considéré comme contrôlé par l'étape de désorption interfaciale :

$$\tau_{des} = \frac{1}{k_{des}^{(2)}} = \frac{\Gamma_m}{a_2 k_{ads}^{(2)}} = \frac{\Gamma_m K_{(1,2)}}{a_1 k_{ads}^{(2)}} \quad (28)$$

En effet, ce temps caractéristique de désorption a la valeur d'environ 100 s pour $K_{(1,2)}=0.01$, 1000 s pour $K_{(1,2)}=0.1$ et 10000 s pour $K_{(1,2)}=1$. Comme on peut le voir sur la Figure 21, ces temps correspondent à peu près au temps global de transfert.

Dans le cas II, l'adsorption est contrôlée par l'étape interfaciale qui a un temps caractéristique d'environ 10 s (voir équation 26) et la désorption est contrôlée par la diffusion. L'évolution de la tension interfaciale aux temps longs est plus difficile à prévoir sans résoudre numériquement le modèle. Une conclusion intéressante est que le temps global de transfert est quasiment indépendant de la valeur $K_{(1,2)}$. D'un autre côté, la valeur du plateau

de la tension interfaciale durant “l’état stationnaire” de transfert dépend fortement de la valeur de $K_{(1,2)}$.

Dans le cas III, la variation de la tension interfaciale aux temps courts est très proche du comportement du cas II, parce que l’adsorption dans les deux cas est contrôlée par la cinétique de l’étape interfaciale. Evidemment, l’évolution aux temps longs est très différente à cause du changement de géométrie.

L’étude du cas IV montre que l’état d’équilibre est rapidement atteint. En effet, seulement une petite part du surfactant va transférer à travers l’interface et comme l’adsorption est rapide, le transfert global est rapide.

Cette étude de cas permet ainsi de se faire une idée des différentes évolutions possibles de la tension interfaciale en fonction des divers phénomènes qui prédominent.

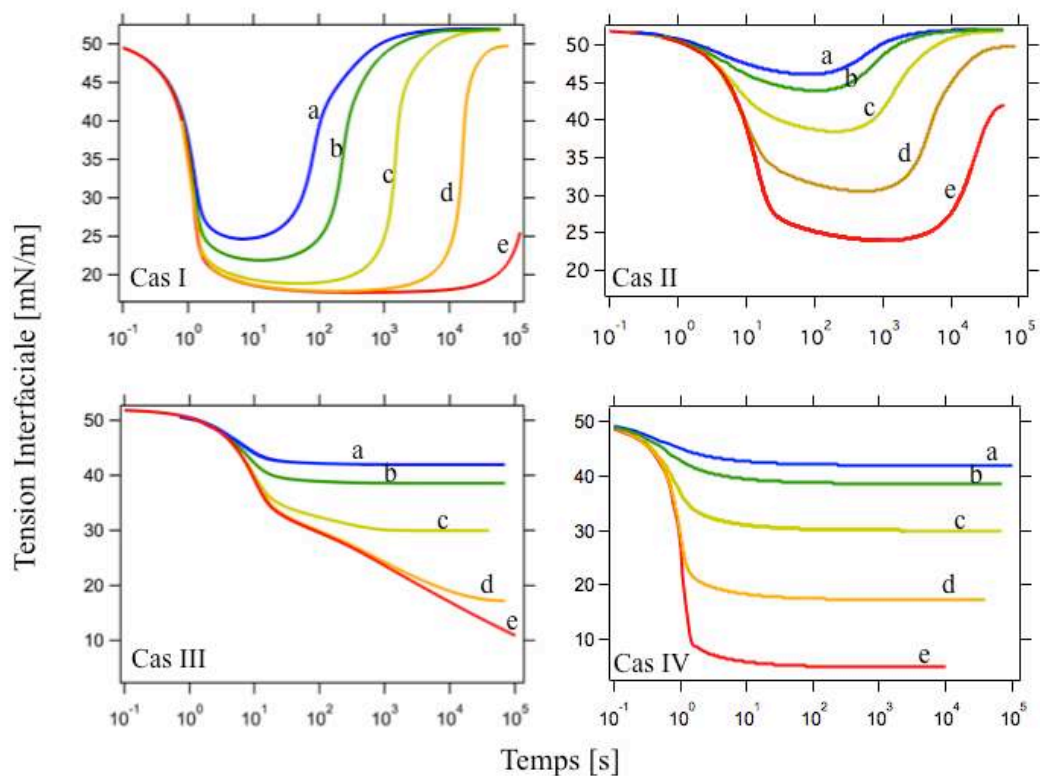


Figure 21 : Evolution de la tension interfaciale pour les diverses configurations données Figure 20. La courbe bleue (a) est obtenue pour $K_{(1,2)}=0.01$, la courbe verte (b) pour $K_{(1,2)}=0.02$, la courbe jaune (c) pour $K_{(1,2)}=0.1$, la courbe orange (d) pour $K_{(1,2)}=1$ et la courbe rouge (e) pour $K_{(1,2)}=10$.

3.3.2.4 Comparaison des données expérimentales avec le modèle mixte

Nous allons dans cette partie utiliser le modèle mixte pour tenter d'expliquer au mieux les données expérimentales. Contrairement à ce que nous avons fait avec le modèle diffusif, où nous avons ajusté séparément le modèle avec les données présentées partie 3.2.1 et les données présentées partie 3.2.2, nous allons essayer d'ajuster les paramètres du modèle mixte avec toutes les données à la fois. Evidemment, un meilleur ajustement est obtenu si on regarde séparément les données, mais notre démarche ici, c'est d'obtenir des « vraies constantes », indépendantes du sens de transfert. Un ajustement global est donc nécessaire. Cet ajustement est présenté et comparé aux données expérimentales correspondant à une concentration initiale de TritonX-100 de 7.5×10^{-5} mol/L.

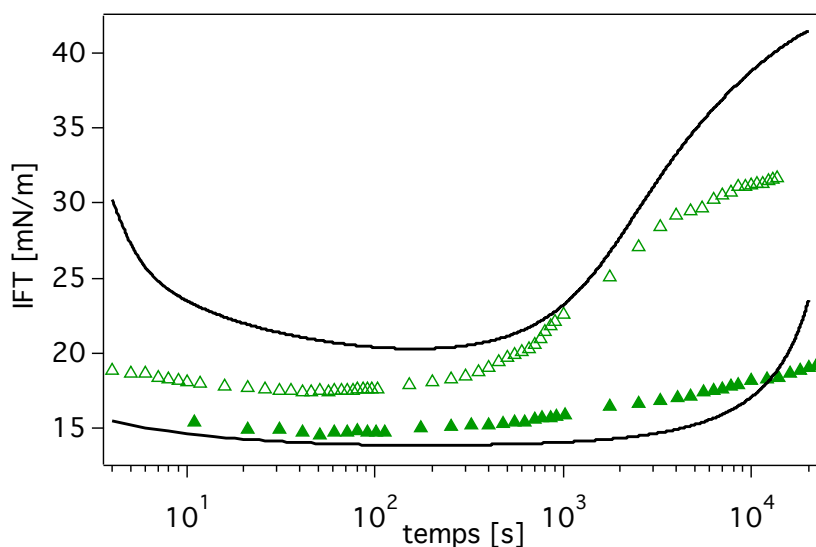


Figure 22 : Evolution de la tension interfaciale dans le cas de la configuration A (triangle vide) et de la configuration B (triangle plein) pour une concentration initiale de TritonX-100 égale à 7.5×10^{-5} mol/L. Les traits pleins noirs correspondent à l'ajustement global par le modèle mixte.

Dans la procédure d'ajustement, les seuls paramètres qui peuvent varier sont D_{eau} , $D_{\text{dodécane}}$, $k_{\text{ads}}^{\text{eau}}$ et $k_{\text{ads}}^{\text{dodécane}}$. Leurs valeurs sont reportées Tableau 6. Nous avons ici explicitement remplacé les phases 1 et 2 par la phase eau et la phase dodécane. Tous les autres paramètres sont fixés par le montage expérimental ($R_1=0.16$ cm, $R_2=1$ cm, $T=293$ °K) ou par l'état d'équilibre ($\Gamma_m=2.3 \times 10^{-10}$ mol/cm², $K_{(\text{dodécane}, \text{eau})}=0.75$, $a_{\text{eau}}=1.5 \times 10^{-10}$ mol/cm³).

Tableau 6 : Valeurs des paramètres obtenues par ajustement des données expérimentales.

D_{eau} [cm^2/s]	$D_{\text{dodécane}}$ [cm^2/s]	$k_{\text{ads}}^{\text{eau}}$ [cm/s]	$k_{\text{ads}}^{\text{dodécane}}$ [cm/s]
9×10^{-6}	2×10^{-6}	0.05	0.005

Comme on peut le voir sur la Figure 22, ce nouveau modèle peut expliquer qualitativement l'évolution de la tension interfaciale. D'une part, la différence du plateau intermédiaire est reproduite, et d'autre part, le modèle induit une dissymétrie entre les deux cas de transfert. Cette dissymétrie est induite par une réelle différence entre le $k_{\text{ads}}^{\text{eau}}$ et le $k_{\text{ads}}^{\text{dodécane}}$ de l'ordre d'un facteur 10. Néanmoins, en dépit de ces avancées, le modèle mixte n'arrive pas encore à correctement décrire l'évolution à long terme dans le cas du transfert de l'eau vers le dodécane. En effet, la remontée de la tension interfaciale aux temps longs prédite par le modèle ne correspond pas à la « lente » remontée effectivement mesurée. Nous soupçonnons que la modélisation en une seule étape chimique est trop simpliste, et que, en particulier, la déshydratation de la fonction d'oxyde d'éthylène devrait être envisagée comme un processus à N étapes.

3.4 Conclusion

Ces études ont montré que le comportement de l'interface ne se traduit pas de la même façon suivant que le transfert de surfactant se fasse de l'huile vers l'eau ou de l'eau vers l'huile. Un modèle mixte, prenant en compte à la fois la diffusion et une étape cinétique sur l'interface, a été développé pour essayer d'expliquer ces résultats. Ce modèle permet de rendre compte, de façon plutôt satisfaisante, de ce comportement et il permet en outre d'extraire les coefficients cinétiques de l'étape interfaciale. Un futur développement de ce modèle pourrait consister à intégrer plusieurs étapes cinétiques sur l'interface. Ce type de développement permettrait, peut être, d'affiner la compréhension des résultats expérimentaux sur ce système du TritonX-100. Enfin, ce modèle va être réutilisé dans une forme modifiée au chapitre 6 pour décrire l'évolution de la tension interfaciale durant le transfert d'acide nitrique extrait par une malonamide en phase organique.

3.5 Bibliographie

(1) **Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, 88, 129.**

- (2) Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L.; Miller, R.; Passerone, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 4817.
- (3) Janczuk, B.; Bruque, J. M.; Gonzalezmartin, M. L.; Doradocalasanz, C. *Langmuir* **1995**, *11*, 4515.
- (4) Fainerman, V. B.; Lylyk, S. V.; Aksenenko, E. V.; Makievski, A. V.; Petkov, J. T.; Yorke, J.; Miller, R. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *334*, 1.
- (5) Fainerman, V. B.; Lylyk, S. V.; Aksenenko, E. V.; Liggieri, L.; Makievski, A. V.; Petkov, J. T.; Yorke, J.; Miller, R. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *334*, 8.
- (6) Lin, S. Y.; McKeigue, K.; Maldarelli, C. *Aiche Journal* **1990**, *36*, 1785.
- (7) Vanhunsel, J.; Joos, P. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1987**, *24*, 139.
- (8) Horozov, T.; Arnaudov, L. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *222*, 146.
- (9) Fainerman, V. B.; Zholob, S. A.; Miller, R. *Langmuir* **1997**, *13*, 283.
- (10) Zholob, S. A.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *186*, 149.
- (11) Fainennan, V. B.; Miller, R.; Ferri, J. K.; Watzke, H.; Leser, M. E.; Michel, M. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *123*, 163.
- (12) Gobel, J. G.; Joppien, G. R. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *191*, 30.
- (13) Chang, C. H.; Franses, E. I. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *100*, 1.
- (14) Ward, A. F. H.; Tordai, L. *Journal of Chemical Physics* **1946**, *14*, 453.
- (15) **Liggieri, L.; Ravera, F.; Ferrari, M.; Passerone, A.; Miller, R. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *186*, 46.**
- (16) Yang, C.; Gu, Y. *Langmuir* **2004**, *20*, 2503.
- (17) Fang, X. W.; Zhao, S.; Mao, S. Z.; Yu, J. Y.; Du, Y. R. *Colloid and Polymer Science* **2003**, *281*, 455.
- (18) Moorkanikkara, S. N.; Blankschtein, D. *Langmuir* **2009**, *25*, 1434.
- (19) Berg, S. *Physics of Fluids* **2009**, *21*, 12.
- (20) Fricke, M.; Sundmacher, K. *Langmuir* **2012**, *28*, 6803.
- (21) Pan, R. N.; Green, J.; Maldarelli, C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *205*, 213.
- (22) Alvarez, N. J.; Walker, L. M.; Anna, S. L. *Physical Review E* **2010**, *82*, 8.
- (23) Alvarez, N. J.; Walker, L. M.; Anna, S. L. *Langmuir* **2010**, *26*, 13310.
- (24) Jin, F.; Balasubramaniam, R.; Stebe, K. J. *Journal of Adhesion* **2004**, *80*, 773.

Chapitre 4 : Profilométrie SHG pour des molécules hémicyanines, dynamiques interfaciales d'agrégats

Ce chapitre va présenter le développement de nouveaux outils expérimentaux et théoriques qui vont permettre d'éclairer sous un angle nouveau l'analyse du signal SHG. Dans ce chapitre, nous proposons deux nouvelles approches d'analyse du signal SHG pour étudier des molécules hémicyanines à une interface liquide. La première technique consiste à mettre en œuvre un montage de profilométrie pour discriminer les contributions volumiques non cohérentes des contributions surfaciques cohérentes du signal de second harmonique. La seconde technique développée utilise l'analyse par fonction d'auto-corrélation de l'intensité SHG dans le but d'obtenir des informations quantitatives sur le mouvement d'agrégats moléculaires présents sur une surface liquide.

4.1 Les chromophores hémicyanines

Les molécules chromophores hémicyanines sont connues pour donner une forte réponse optique non linéaire¹. Cette propriété vient de leur structure dite « push-pull » qui signifie que ces composés possèdent un groupe donneur et un groupe accepteur d'électrons encadrant un système d'électrons π délocalisés. Ces composés peuvent être sous deux formes²: une forme neutre (N) et une forme zwitterionique (Z). La forme N est la structure électronique de base où aucun transfert de charge n'a eu lieu tandis que la forme Z est celle obtenue après un transfert de charge sous champ électrique.

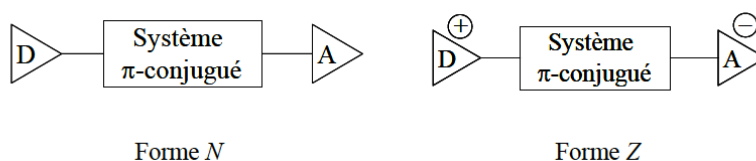


Figure 1 : Représentation schématique des deux formes neutre (N) et zwitterionique (Z) d'un système push-pull linéaire. D est le groupe donneur d'électrons et A le groupe accepteur.

Dans le cas des hémicyanines, le transfert de charge a lieu entre le site donneur d'électron constitué par le doublet non liant du groupement aniline et le site accepteur d'électron du groupement pyridinium, voir Figure 2. Lorsque le transfert de charge a lieu, l'un des deux électrons du doublet est déplacé en direction de l'atome de carbone du cycle aromatique. De proche en proche, en raison de l'alternance des liaisons conjuguées, une charge négative se propage en direction de la charge positive du groupe accepteur alors que le groupe donneur est déchargé. Le composé organique prend donc une forme appelée zwitterionique : le composé conserve globalement sa charge initiale positive mais un fort dipôle est établi par séparation de charge lui conférant ainsi une forte réponse non-linéaire.

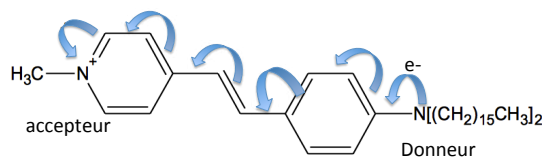


Figure 2 : Transfert de charge par l'intermédiaire des doubles liaisons dans une hémicyanine

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à deux molécules hémicyanines amphiphiles qui ont la même fonction chromophore et qui ne diffèrent que par la longueur de leurs doubles chaînes alkyles hydrophobes. Ces deux molécules, présentées Figure 3, sont appelées respectivement le 4-(4.-dihexadecylaminostyryl)-N-methylpyridinium iodide que nous noterons dans la suite DiA et le 4-(4-(diethylamino)styryl)-N-methylpyridinium iodide que nous noterons dans la suite sDiA (le « s » signifiant short DiA).

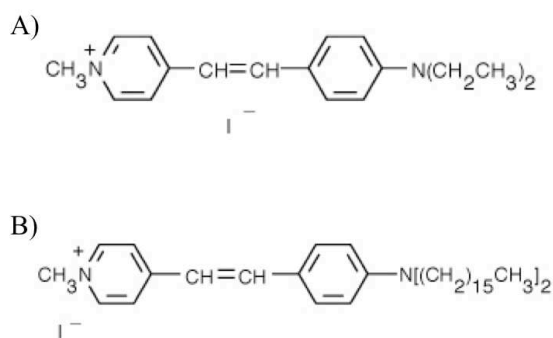


Figure 3 : Molécule sDiA (A) et molécule DiA (B)

Le sDiA (A) possède une courte queue hydrophobe ce qui fait qu'il n'est que partiellement soluble dans l'eau et qu'il présente un caractère légèrement tensio-actif. Cela signifie qu'il a une affinité plus importante pour l'interface eau/air ou eau/huile par rapport au milieu volumique et cela se traduit mathématiquement par une relation d'isotherme $\Gamma(c)$ (voir équation 4, chapitre 2). Cette molécule a été choisie pour être étudiée par profilométrie car, étant présente à la fois à l'interface et en phase volumique aqueuse, la contribution SHG de surface pourra être quantifiée par rapport à la contribution de volume.

Le DiA est par contre, du fait de ses deux longues chaînes alkyles à 16 carbones, un composé hydrophobe. Il est soluble dans le chloroforme et le méthanol mais complètement insoluble dans l'eau et il a ainsi été utilisé dans le passé pour former des monocouches de Langmuir à l'interface air/eau³. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous nous intéresserons aux propriétés de tels films monomoléculaires de DiA en cuve de Langmuir en se focalisant plus particulièrement aux phénomènes d'agrégation de surface et aux mouvements de ces agrégats sur la surface. Pour ce faire, nous présenterons le développement théorique qui a été réalisé pour analyser les fluctuations de l'intensité SHG générée par le film.

4.2 Etude de profilométrie SHG

4.2.1 Les résultats expérimentaux

Le montage de profilométrie SHG a été présenté dans la partie 2.2.3.2 du chapitre 2 ainsi que les premiers résultats concernant une interface pure dodécane/eau (Figure 20 du chap2). La Figure 4 présente les résultats obtenus lorsque la phase aqueuse est pure (courbe rouge) ou contient une concentration de $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L de sDiA (courbe verte). En absence de

DiA, on retrouve comme cela a été décrit dans le chapitre 2, le signal SHG provenant des deux interfaces successives air/dodécane puis dodécane/air. En présence de DiA dans la phase aqueuse, l'intensité provenant de l'interface air/dodécane n'est pas modifiée alors que le signal de l'interface dodécane/eau est clairement perturbé par la présence des molécules de DiA. On peut voir que, dans ce dernier cas, un double pic SHG important est collecté lorsque le faisceau est focalisé sur l'interface liquide/liquide, à la position D.

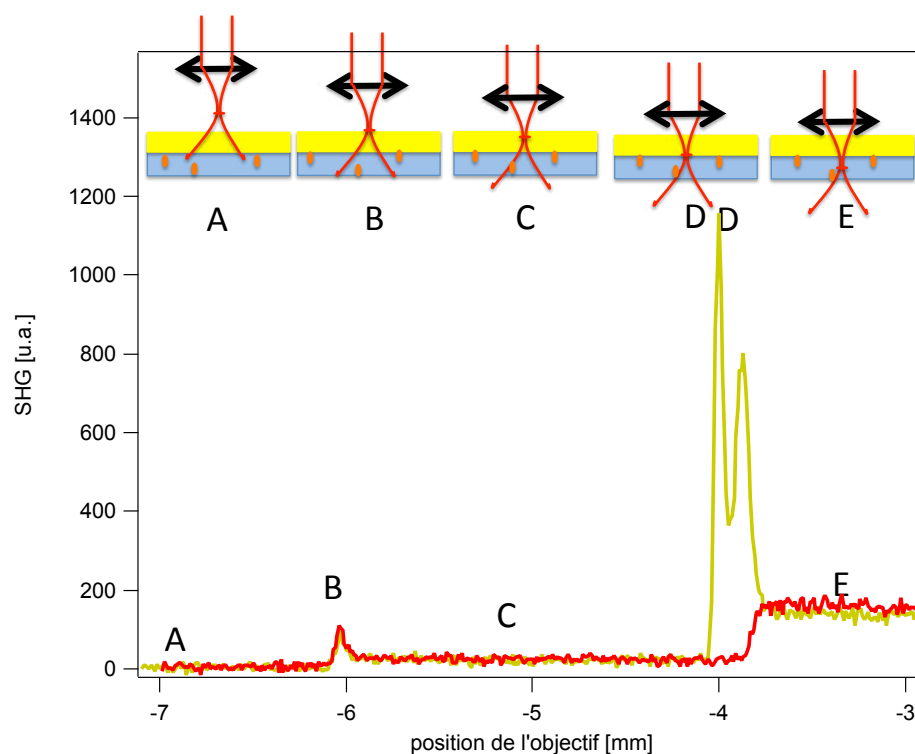


Figure 4 : Profilométrie SHG pour une interface dodécane/eau pure en rouge et une interface eau/sDiA en vert. La concentration en sDiA dans l'eau est de $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

La Figure 5 présente l'évolution de ce comportement en fonction de la concentration en chromophore sDiA dans la phase aqueuse et se focalise sur le comportement au voisinage de l'interface dodécane/eau (lettre D). On peut déjà remarquer que plus la concentration en chromophore est importante dans la phase aqueuse, plus l'intensité du pic est importante lorsque le faisceau est focalisé sur l'interface. Afin de discuter des diverses contributions de surface et de volume au signal SHG, la partie suivante va présenter un modèle pour expliquer l'évolution du signal SHG lorsque l'on déplace la position de l'objectif de microscope.

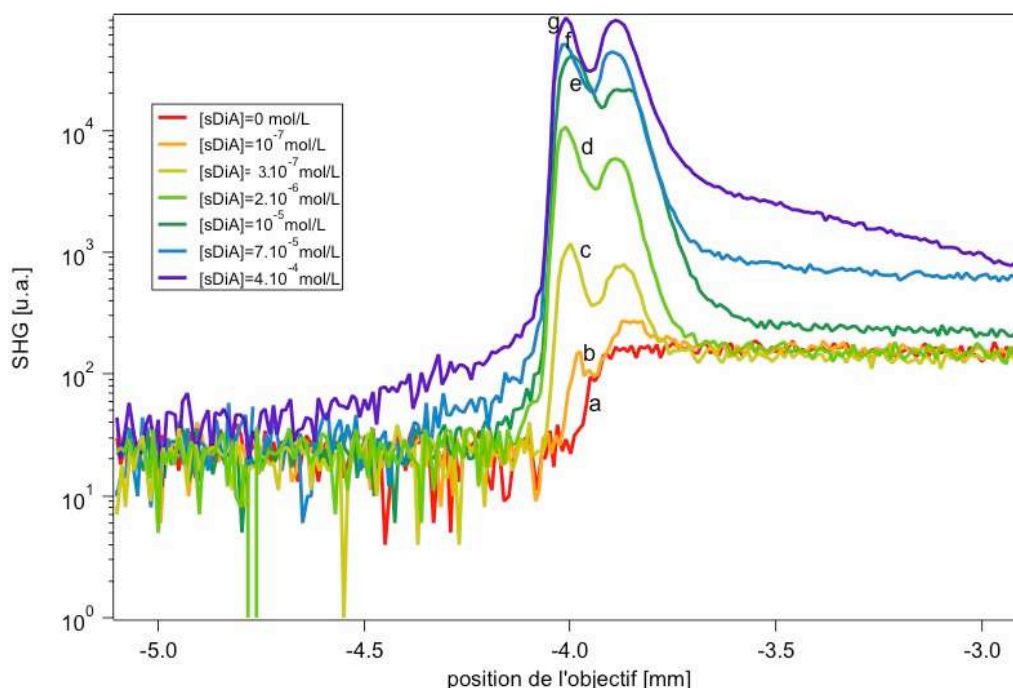


Figure 5 : Profilométrie SHG pour une interface dodécane/eau. La concentration en sDiA dans la phase aqueuse vaut respectivement 0 mol/L (a), 10^{-7} mol/L (b), 3.10^{-7} mol/L (c), 2.10^{-6} mol/L (c), 10^{-5} mol/L (d) 7.10^{-5} mol/L(e), et 4.10^{-4} mol/L (f).

4.2.2 Le modèle théorique de profilométrie SHG

4.2.2.1 Description d'un faisceau gaussien

Le champ électrique du faisceau laser incident a été décrit dans le chapitre 2 par une onde plane. Cette description est souvent suffisante. Cependant, pour ces expériences de profilométrie et du fait de l'utilisation d'un objectif de microscope, cette description n'est plus adaptée et l'extension transversale finie du faisceau laser incident doit être prise en compte. Cette extension transversale sera alors décrite par une fonction gaussienne.

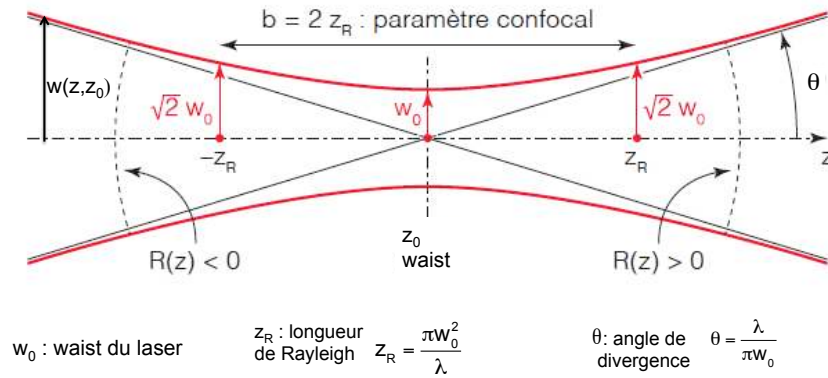


Figure 6 : Schéma illustrant les divers paramètres d'un faisceau gaussien. Le waist du laser est situé à l'abscisse z_0

A la position que l'on appellera z_0 , le faisceau gaussien présente un rayon minimal w_0 appelé communément col, ou en anglais waist, comme indiqué sur la Figure 6. Le faisceau gaussien peut en fait être simplement caractérisé par une longueur appelée longueur de Rayleigh et notée z_R . Physiquement, c'est la longueur nécessaire pour que le rayon du faisceau passe de la valeur w_0 à la valeur $\sqrt{2} w_0$. Le rayon du faisceau gaussien, noté $w(z, z_0)$ est donc une fonction (équation 1) de la distance z à laquelle il se trouve par rapport au waist situé en z_0 .

$$w(z, z_0) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right)^2} \quad (1)$$

En résumé, un faisceau gaussien sera parfaitement déterminé, en plus de sa longueur d'onde, par la donnée d'un seul des trois paramètres suivants : son waist w_0 , sa longueur de Rayleigh z_R ou son angle de divergence θ qui sont liés par les relations données sur Figure 6.

L'expression complète du champ électrique associé à un faisceau gaussien est donnée dans le système de coordonnées cylindriques par la formule suivante :

$$E(r, z, z_0) = E_0 \frac{w_0}{w(z, z_0)} e^{\frac{-r^2}{w^2(z, z_0)}} e^{-ikz - ik \frac{r^2}{2R(z, z_0)}} e^{i\phi(z, z_0)} \quad (2)$$

où $R(z, z_0)$ est le rayon de courbure du front d'onde donné par :

$$R(z, z_0) = (z - z_0) \left[1 + \left(\frac{z_R}{z - z_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

et $\phi(z, z_0)$ est la phase de Gouy qui prend en compte la différence de la phase sur l'axe optique par rapport au cas de l'onde plane:

$$\phi(z, z_0) = -\text{Arc tan} \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right) \quad (4)$$

L'intensité du faisceau sera alors donnée par l'expression suivante:

$$I(r, z, z_0) \propto |E(r, z, z_0)|^2 = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z, z_0)} \right)^2 e^{\frac{-2r^2}{w^2(z, z_0)}} \quad (5)$$

4.2.2.2 Modèle d'interface avec susceptibilité non linéaire de surface et de volume

Un modèle très simple ne prenant pas en compte les effets de phase existait déjà au sein de l'équipe du LASIM et permettait de décrire certains résultats expérimentaux observés au niveau des interfaces⁴. Dans ce modèle, sont introduites une susceptibilité de volume pour chaque milieu volumique et une susceptibilité de surface pour une portion de liquide confinée au voisinage de l'interface, entre z_1 et z_2 comme indiqué sur le schéma Figure 7. De façon rigoureuse, comme les deux milieux volumiques liquides sont centrosymétriques, la susceptibilité d'ordre 2 doit être nulle (cf section 2.2.1.3.1 du chapitre 2). Néanmoins, pour décrire la réponse non cohérente de seconde harmonique de volume appelée diffusion hyper Rayleigh (acronyme HRS), il est nécessaire d'introduire artificiellement une susceptibilité de volume. Nous montrerons dans la suite (partie 4.2.3.2.1) que le signal SHG produit dans le milieu volumique est bien un signal incohérent.

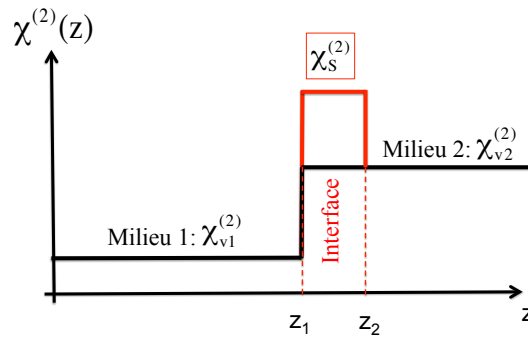


Figure 7 : Profil en z du tenseur de susceptibilité utilisé dans le modèle.

La principale hypothèse de ce modèle est de négliger tous les effets de phase, car l'intensité harmonique est obtenue en intégrant directement l'intensité du faisceau fondamental. Cette hypothèse est justifiée dans le cas du terme de volume dans la mesure où ce terme est incohérent donc « non phasé ». Cette hypothèse est néanmoins importante dans le

cas du terme de surface. L'intensité SHG, qui ne dépend donc que de la position du waist du laser z_0 par rapport à l'interface, se calcule alors de la façon suivante :

$$I_{\text{SHG}}(z_0) = G \int_{r=0}^{+\infty} \int_{z=-\infty}^{+\infty} |\chi^{(2)}(z)|^2 I^2(r, z) 2\pi r dr dz \quad (6)$$

où G est une constante qui tient compte à la fois la réponse du détecteur et des constantes décrivant les propriétés optiques du milieu. En intégrant radialement, on trouve alors que

$$I_{\text{SHG}}(z_0) = \frac{\pi}{4} G I_0^2 w_0^4 \int_{z=-\infty}^{+\infty} |\chi^{(2)}(z)|^2 \frac{1}{w^2(z, z_0)} dz \quad (7)$$

En posant alors $A = (\pi/4) G I_0^2 w_0^2 z_R$, en séparant l'intégration sur les différents domaines et en effectuant le changement de variable $u = z - z_0$, l'expression devient alors

$$I_{\text{SHG}}(z_0) = A z_R \left\{ \int_{-\infty}^{z_1 - z_0} |\chi_{V1}^{(2)}|^2 \frac{1}{z_R^2 + u^2} du + \int_{z_1 - z_0}^{z_2 - z_0} |\chi_S^{(2)}|^2 \frac{1}{z_R^2 + u^2} du + \int_{z_2 - z_0}^{+\infty} |\chi_{V2}^{(2)}|^2 \frac{1}{z_R^2 + u^2} du \right\} \quad (8)$$

Finalement l'intégration donne l'expression analytique suivante de l'intensité SHG :

$$I_{\text{SHG}}(z_0) = A \left\{ \frac{\pi}{2} \left(|\chi_{V1}^{(2)}|^2 + |\chi_{V2}^{(2)}|^2 \right) + \text{Arc tan} \left(\frac{z_0 - z_1}{z_R} \right) \left(|\chi_S^{(2)}|^2 - |\chi_{V1}^{(2)}|^2 \right) \right. \\ \left. + \text{Arc tan} \left(\frac{z_0 - z_2}{z_R} \right) \left(|\chi_{V2}^{(2)}|^2 - |\chi_S^{(2)}|^2 \right) \right\} \quad (9)$$

En utilisant les notations suivantes,

$$\alpha_1 = \frac{|\chi_{V1}^{(2)}|^2}{|\chi_S^{(2)}|^2} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{|\chi_{V2}^{(2)}|^2}{|\chi_S^{(2)}|^2} \quad (10)$$

on peut également réécrire cette formule comme

$$I_{\text{SHG}}(z_0) = K \left\{ \frac{\pi}{2} (\alpha_1 + \alpha_2) + \text{Arc tan} \left(\frac{z_0 - z_1}{z_R} \right) (1 - \alpha_1) \right. \\ \left. + \text{Arc tan} \left(\frac{z_0 - z_2}{z_R} \right) (\alpha_2 - 1) \right\} \quad (11)$$

L'allure générale de cette fonction est donnée Figure 8 pour le cas où la contribution de surface est importante par rapport à la contribution volumique du milieu 2 (c'est à dire $\alpha_2 \ll 1$) ou au contraire du même ordre de grandeur par rapport à cette contribution volumique (c'est à dire $\alpha_2 = 1$)

On peut également noter que l'intensité SHG obtenue dans chaque milieu volumique lorsque le waist se situe loin de l'interface est donnée par les deux relations suivantes :

$$\lim \{ I_{\text{SHG}}(z_0 \rightarrow -\infty) \} = A \pi |\chi_{V1}^{(2)}|^2 = I_{\text{SHG}}(\text{milieu1}) \quad (12)$$

$$\lim \{I_{\text{SHG}}(z_0 \rightarrow +\infty)\} = A\pi |\chi_{V2}^{(2)}|^2 = I_{\text{SHG}}(\text{milieu2}) \quad (13)$$

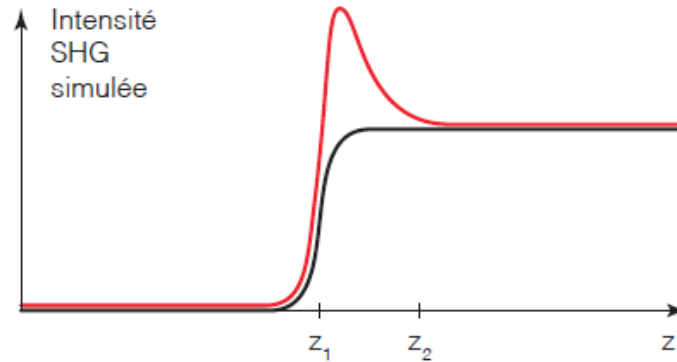


Figure 8 : Intensité SHG calculée par la formule (11) : courbe noire $\alpha_1=0$ et $\alpha_2=1$; courbe rouge $\alpha_1=0$ et $\alpha_2=0.025$.

4.2.3 Comparaison du modèle avec les mesures de profilométrie

4.2.3.1 Interface nue

La Figure 9 présente l'ajustement des données de profilométrie de l'interface nue dodécane/eau présentée Figure 20 du chapitre 2. L'ajustement a été réalisé sur les deux interfaces: d'abord sur l'interface air/dodécane (trait noir plein), puis sur l'interface dodécane/eau (trait noir pointillé). Le Tableau 1 donne la valeur des paramètres issue de ces ajustements. Il est intéressant de voir que l'on mesure une contribution surfacique pour l'interface air/dodécane qui se traduit par le pic situé en $z=-6.20$ mm alors que l'on en détecte pas pour l'interface dodécane/eau pure située en $z=-3.9$ mm. L'aspect novateur de ce type de montage expérimental est que l'on peut comparer directement les diverses contributions surfaciques et volumiques entre elles. Nous allons illustrer ce point en utilisant ces mesures pour déterminer l'hyperpolarisabilité du dodécane.

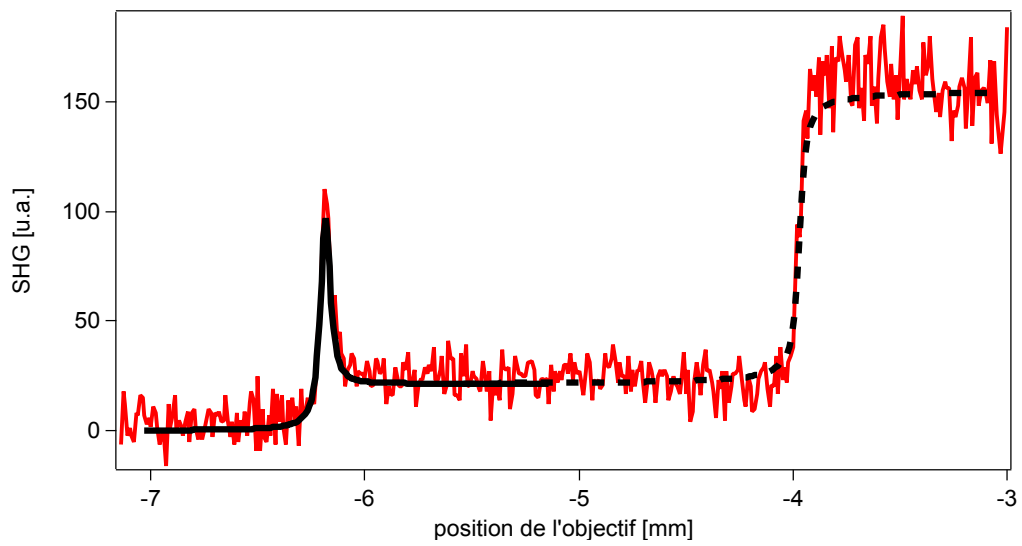


Figure 9 En rouge, profilométrie SHG expérimentale pour le système dodécane/eau pure. Le trait plein noir (resp pointillé noir) représente l'ajustement avec le modèle pour l'interface air/dodécane (resp dodécane/eau pure)

Tableau 1 : Valeurs des paramètres du modèle obtenu par l'ajustement présenté figure 9

Paramètres du modèle	Interface air/dodécane	Interface dodécane/eau
A	0.32	0.32
$ \chi_{V1}^{(2)} ^2$	0	21
$ \chi_{V2}^{(2)} ^2$	21	153
$ \chi_S^{(2)} ^2$	243.4	95
z_1 (mm)	-6.20	-3.98
z_2 (mm)	-6.17	-3.96
z_R (mm)	0.024	0.02

Remarque : la valeur de la constante A a été fixée à 0.32 ce qui permet de donner à $|\chi_{Vi}^{(2)}|^2$ exactement la valeur de I_{SHG} mesurée dans chaque milieu volumique (d'après les équations 10 et 11).

Si nous supposons que les contributions volumiques viennent uniquement de la diffusion hyper Rayleigh de chaque solvant, ce qui sera justifié *a posteriori* dans la partie 4.2.3.2.1., il est alors possible de déterminer l'hyperpolarisabilité du dodécane en prenant la valeur tabulée de l'hyperpolarisabilité de l'eau. En effet, l'hyperpolarisabilité vaut^{5,6}

$$I_{\text{HRS}}(\text{eau}) = |\chi_{\text{eau}}^{(2)}|^2 \propto \langle N_{\text{eau}} \beta_{\text{eau}}^2 \rangle \quad (14)$$

et

$$I_{\text{HRS}}(\text{dodécane}) = |\chi_{\text{dodécane}}^{(2)}|^2 \propto \langle N_{\text{dodécane}} \beta_{\text{dodécane}}^2 \rangle \quad (15)$$

Où ici les crochets signifient une moyenne sur toutes les orientations de la molécule présente dans le volume. N_{eau} et $N_{\text{dodécane}}$ représentent la concentration volumique en solvant. La constante de proportionnalité est la même dans (14) et (15) car nous travaillons avec la même puissance incidente du laser et avec la même détection. Nous pouvons donc en déduire que :

$$\beta_{\text{dodécane}} = \sqrt{\frac{N_{\text{eau}}}{N_{\text{dodécane}}} \frac{I_{\text{HRS}}(\text{dodécane})}{I_{\text{HRS}}(\text{eau})}} \beta_{\text{eau}} \quad (16)$$

On peut donc déduire la valeur de $\beta_{\text{dodécane}}$ à partir de la valeur tabulée de β_{eau} . Sa valeur de référence⁷ est $\beta_{\text{eau}} = 0,56 \cdot 10^{-30}$ esu. Une petite remarque s'impose à ce niveau concernant cette valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau. En effet, des mesures récentes⁶ ont démontré que cette valeur était plus petite (une valeur $\beta_{\text{eau}} = 0,087 \cdot 10^{-30}$ esu a été publiée). Néanmoins, nous utiliserons ici la première valeur de $0,56 \cdot 10^{-30}$ esu qui nous permettra de comparer plus facilement les hyperpolarisabilités mesurées par nos expériences avec celles données dans la littérature. En prenant donc $N_{\text{eau}} = 55.56$ mol/L, $N_{\text{dodécane}} = 4.40$ mol/L, $I_{\text{HRS}}(\text{eau}) = 153$ u.a., $I_{\text{HRS}}(\text{dodécane}) = 21$ u.a., et $\beta_{\text{eau}} = 0,56 \cdot 10^{-30}$ esu, nous trouvons que $\beta_{\text{dodécane}} = 0,73 \cdot 10^{-30}$ esu. Cette valeur peut être comparée à la valeur publiée de l'hyperpolarisabilité de l'hexane⁸ qui a été mesurée à $\beta_{\text{hexane}} = 0,68 \cdot 10^{-30}$ esu. Cette mesure à l'interface dodécane/eau nous a donc permis d'obtenir une valeur de l'hyperpolarisabilité du dodécane en accord avec ce qui était attendu.

4.2.3.2 Interface dodécane/sDiA dans l'eau

La Figure 10 présente les données expérimentales présentées Figure 5 ainsi que le résultat de l'ajustement avec le modèle (équation 9). On peut voir que le modèle est incapable de décrire la structure du « double pic », mais il explique sinon d'une façon relativement satisfaisante la profilométrie SHG obtenue. On peut également remarquer que pour les fortes concentrations en sDiA, il faudrait également prendre en compte dans le modèle l'absorption

du sDiA dans la phase aqueuse. En effet, la courbe g (couleur violette) décroît au-delà du pic de l'interface lorsque le laser est focalisé dans la solution aqueuse. Le Tableau 2 donne les valeurs des paramètres du modèle obtenues avec l'ajustement.

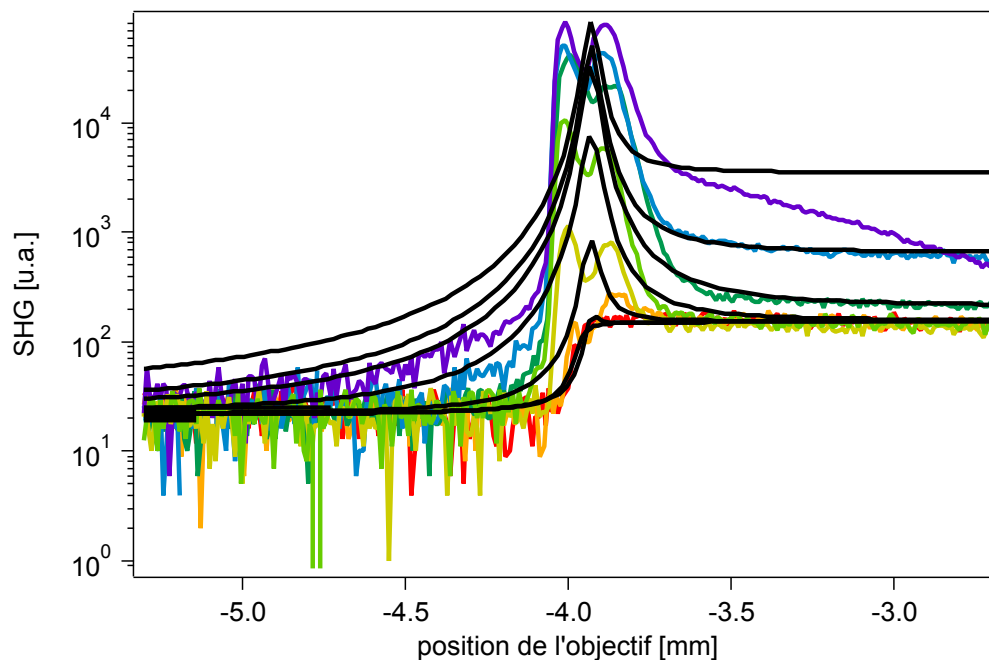


Figure 10 : Profilométrie SHG pour une interface dodécane/eau+sDiA. Les courbes expérimentales sont celles présentées sur la Figure 5. Les traits pleins noirs correspondent à l'ajustement de ces données par le modèle.

Tableau 2 : Valeurs des paramètres du modèle obtenues par l'ajustement présenté Figure 11

[sDiA] (mol/L)	A	$ \chi_{V1}^{(2)} ^2$	$ \chi_{V2}^{(2)} ^2$	$ \chi_S^{(2)} ^2$	z_R (mm)	$L=(z_2-z_1)$ (mm)
0	0.32	21	153	95	0.02	0.02
1×10^{-7}	0.32	21	153	380	0.02	0.02
3×10^{-7}	0.32	21	154	3180	0.02	0.02
2×10^{-6}	0.32	21	160	31340	0.02	0.02
1×10^{-5}	0.32	21	210	120000	0.02	0.02
7×10^{-5}	0.32	21	650	180000	0.02	0.02
4×10^{-4}	0.32	21	3600	280000	0.02	0.02

La valeur du premier paramètre A a été fixée volontairement à $1/\pi$ ce qui fait que les valeurs des $|\chi_{vi}^{(2)}|^2$ correspondent exactement à la valeur du signal SHG dans le milieu volumique 1 et 2. La valeur de z_R a été fixée à 0.02 mm, ce qui est environ l'ordre de grandeur attendu. La largeur de l'interface ($z_2 - z_1$) a également été prise à 0.02 mm. En effet bien que la « vraie » interface liquide soit de taille nanométrique, la résolution en z de notre platine de translation est micrométrique. Nous ne pouvons donc pas résoudre le signal SHG en z avec une meilleure résolution que le micron. La valeur exacte de ces 2 paramètres importe peu dans la mesure où le modèle actuel ne peut pas expliquer le « double pic ». On ne peut donc pas avoir un très bon ajustement sur l'évolution en z de la partie du pic de surface. Nous allons simplement nous intéresser à l'évolution, en fonction de la concentration en sDiA dans la phase aqueuse, de la hauteur du pic de surface, c'est à dire à la valeur de $|\chi_s^{(2)}|^2$ et aux valeurs des contributions de volume, c'est à dire $|\chi_{v1}^{(2)}|^2$ et $|\chi_{v2}^{(2)}|^2$. Le terme $|\chi_{v1}^{(2)}|^2$ n'évolue pas, ce qui est logique dans la mesure où ce terme correspond à la diffusion hyper Rayleigh du dodécane. Etudions maintenant l'évolution du terme $|\chi_{v2}^{(2)}|^2$ en fonction de la concentration de sDiA.

4.2.3.2.1 Evolution de la contribution volumique en fonction de la concentration en sDiA

La Figure 11 présente l'évolution du terme $|\chi_{v2}^{(2)}|^2$ en fonction de la concentration de sDiA. Cette évolution est clairement linéaire, ce qui confirme la nature incohérente de cette contribution.

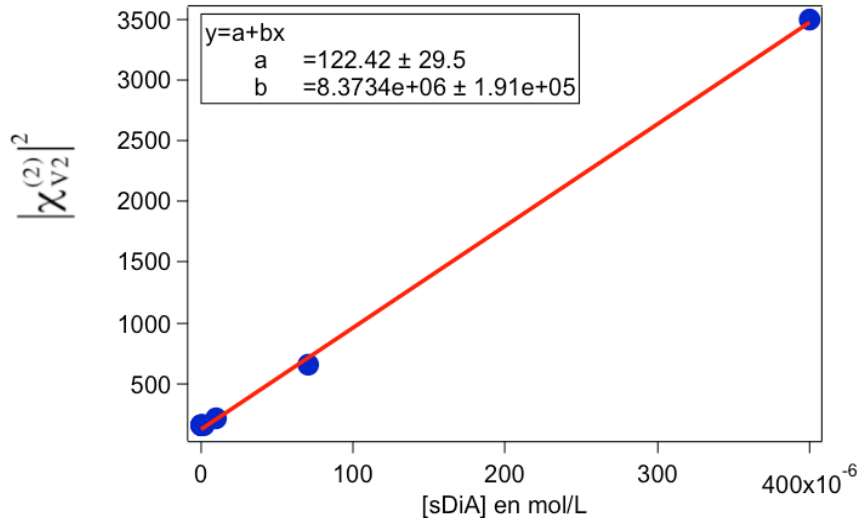


Figure 11 : Evolution de la contribution SHG du milieu volumique de la phase aqueuse $|\chi_{V2}^{(2)}|^2$ en fonction de la concentration en sDiA dans la phase aqueuse. La courbe rouge correspond à l'ajustement des points expérimentaux par une droite.

En effet, si on suppose que l'intensité SHG détectée lorsque le faisceau est focalisé dans le milieu aqueux est due uniquement à la diffusion hyper Rayleigh de l'eau et à la diffusion hyper Rayleigh du sDiA, nous pouvons écrire que :

$$|\chi_{V2}^{(2)}|^2 = I_{HRS} \propto \langle N_{\text{eau}} \beta_{\text{eau}}^2 + N_{\text{sDiA}} \beta_{\text{sDiA}}^2 \rangle \quad (17)$$

En identifiant cette formule (17) avec la régression linéaire de la Figure 11

$$|\chi_{V2}^{(2)}|^2 = a + [\text{sDiA}] \times b \quad (18)$$

Nous trouvons que

$$\beta_{\text{sDiA}} = \sqrt{\frac{b}{a} N_{\text{eau}}} \beta_{\text{eau}} \quad (19)$$

En prenant les valeurs de a et b obtenues par l'ajustement et en prenant les valeurs de $N_{\text{eau}} = 55.56 \text{ mol/L}$ et $\beta_{\text{eau}} = 0.56 \times 10^{-30} \text{ esu}$, on trouve que l'hyperpolarisabilité β_{sDiA} du sDiA dissous dans l'eau à 800 nm est égale à $1100 \times 10^{-30} \text{ esu}$. Cette valeur est à comparer avec celle du DiA dans le méthanol à 1064 nm donnée à $770 \times 10^{-30} \text{ esu}$ dans la référence ⁹ et celle du DiA dans le méthanol à 800 nm donnée à $1760 \times 10^{-30} \text{ esu}$ par Revillod *et al*¹⁰.

Ces deux résultats, la variation linéaire de la contribution SHG de volume et le bon ordre de grandeur de la valeur de l'hyperpolarisabilité du sDiA β_{sDiA} démontrent de façon assez claire que la contribution du milieu volumique au signal SHG est bien la diffusion hyper Rayleigh.

Attachons nous maintenant à analyser l'évolution de la contribution de surface en fonction de la quantité de sDiA dans la phase aqueuse.

4.2.3.2.2 Evolution de la contribution surfacique en fonction de la concentration en sDiA

Comme, *a priori*, le signal SHG de surface est cohérent, ce qui signifie qu'il doit varier comme la concentration surfacique au carré Γ^2 , nous avons tracé Figure 12, la racine carrée de la susceptibilité carrée $|\chi_s^{(2)}|^2$ en fonction de la concentration volumique en sDiA. Un ajustement avec une isotherme de Langmuir (voir équation (3) chapitre 2) est alors réalisé. Cet ajustement donne la valeur suivante pour la constante a , $a=1 \times 10^{-5}$ mol/L. La valeur de a donne l'ordre de grandeur de la concentration volumique qui va saturer l'interface. Ici, cette concentration est d'environ 10^{-5} mol/L.

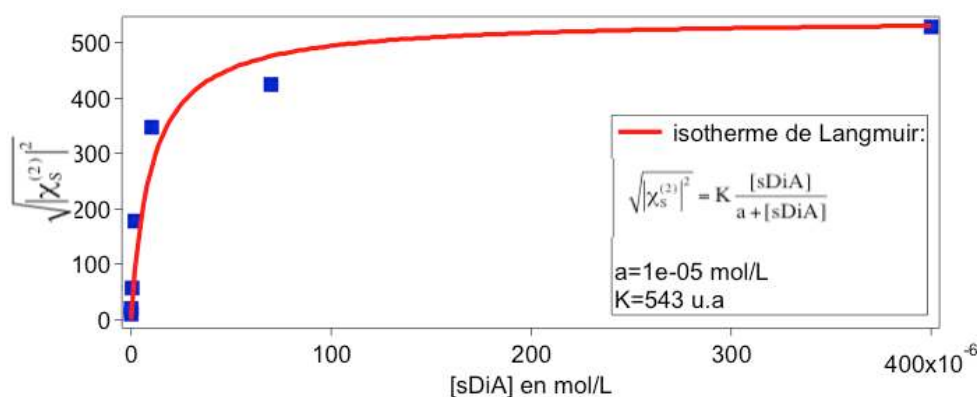


Figure 12 : Evolution de la racine carrée de $|\chi_s^{(2)}|^2$ en fonction de la quantité de sDiA en phase aqueuse (points bleus). La courbe rouge correspond à un ajustement de ces points avec une isotherme de Langmuir.

Il est intéressant de comparer cette valeur trouvée par la SHG à la valeur trouvée par des mesures de tension interfaciale. La Figure 13 présente l'évolution de la tension interfaciale à l'équilibre, entre une phase aqueuse à diverses concentrations en sDiA et une phase organique de dodécane. Ces mesures ont été réalisées sur le tensiomètre à goutte pendante commercial Kruss présenté dans le paragraphe 2.1.4.2 du chapitre 2.

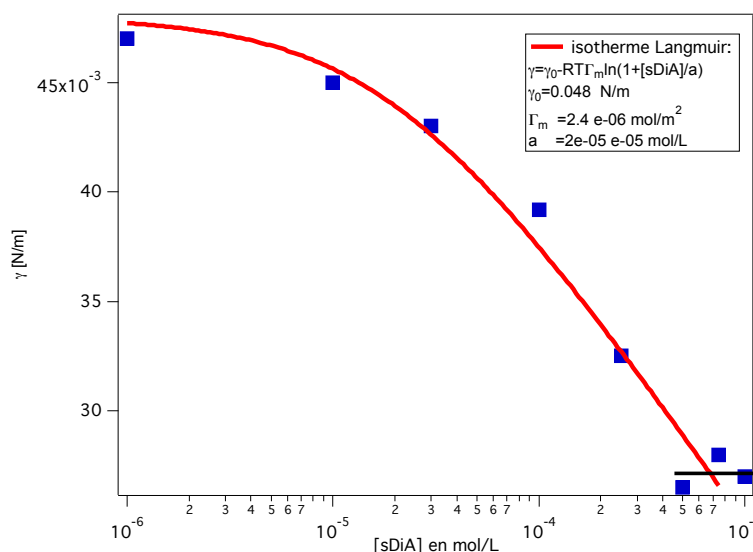


Figure 13 : Evolution de la tension interfaciale liquide-liquide pour une interface dodécane/eau en fonction de la concentration en sDiA dissous dans l'eau. L'ajustement a été réalisé avec la formule (4) du chapitre 2.

On peut voir, à partir de ces mesures que le sDiA présente un comportement légèrement tensio-actif car il a tendance à diminuer la tension de surface. Ce n'est cependant pas un aussi bon surfactant que par exemple le Triton X-100 dont on a parlé au chapitre 3 car la tension interfaciale liquide/liquide ne descend pas en dessous de 25 mN/m. Il présente une concentration critique aux alentours de $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ au dessus de laquelle la tension interfaciale n'évolue plus. Ce qui est particulièrement remarquable, c'est la valeur de la constante de Langmuir-Szyszkowski que l'on trouve lorsque l'on ajuste ces données expérimentales avec un modèle d'isotherme de Langmuir. Nous trouvons que cette constante a vaut $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Cette valeur est très proche de la valeur trouvée par la SHG à environ $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Ces mesures confirment donc qu'au dessus d'une concentration en phase aqueuse de $1\text{-}2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de sDiA, l'interface eau/dodécane est saturée en sDiA. Les mesures SHG et de tension interfaciale sont donc bien cohérentes entre elles.

4.2.4 Perspectives

Ces études de profilométries SHG ont donc démontré les points suivants. Premièrement, le signal SHG de surface est un signal cohérent qui varie comme la densité surfacique au carré de chromophore présent à l'interface. Deuxièmement, le signal SHG provenant du volume est un signal incohérent dont l'origine est la diffusion hyper Rayleigh. Il reste néanmoins à ce jour un résultat inexpliqué qui concerne l'origine du double pic observé

en profilométrie. Des tentatives de modifications du modèle présenté paragraphe 4.2.2.2 ont été faites en introduisant notamment la phase de Gouy¹¹, mais ces modifications ne permettent pas pour l'instant d'expliquer ce phénomène. Concernant la molécule de sDiA, nous avons montré que cette molécule s'adsorbe sur l'interface liquide/liquide et nous avons caractérisé cette adsorption en mesurant de façon indépendante par la SHG et par les mesures de tension interfaciale sa constante de Langmuir-Szyszkowski.

L'objectif premier de ce travail était de réaliser ces études préliminaires pour démontrer ensuite, la faisabilité de mettre en place des mesures couplées SHG/tension interfaciale sur une goutte liquide¹² comme décrit de manière schématique sur la Figure 14 et présentée en photo sur la Figure 7 du chapitre 2. Ce travail n'est pas actuellement pas achevé, mais les principaux outils nécessaires à sa réalisation et leur caractérisation ont été développés. La partie tensiomètre a été décrite en détail dans la partie 2.1.4.3.1 du chapitre 2 et la partie optique SHG correspond au montage de profilométrie SHG présenté dans ce chapitre.

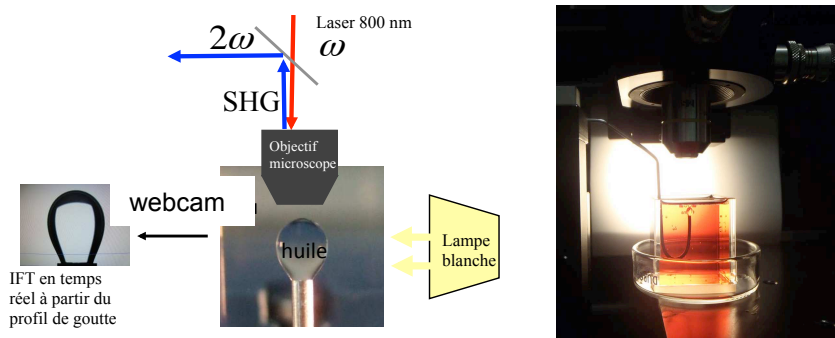


Figure 14 : Schéma de principe pour réaliser une mesure couplée en temps réel SHG/tension interfaciale.

La deuxième partie de ce chapitre traite d'un autre aspect lié à la mesure SHG. Sur certains systèmes, et nous verrons dans ce chapitre le cas de la molécule DiA, le signal SHG mesuré au cours du temps présente des fluctuations. L'origine de ces fluctuations est due à la présence d'inhomogénéités mobiles sur la surface. Nous allons voir dans la partie suivante comment extraire une information quantitative à partir de l'analyse de ces fluctuations.

4.3 Détermination des mouvements d'agrégats sur une interface air/liquide: analyse des autocorrélations du signal SHG

4.3.1 Introduction

Le signal SHG collecté sur un film de DiA à l'interface air/liquide présente de fortes fluctuations, comme on peut le voir sur la Figure 15 (A), provenant de la formation d'agrégats supramoléculaires chiraux sur l'interface³. Nous nous intéressons dans cette partie à la façon d'extraire des informations quantitatives sur les mouvements et la taille de ces agrégats à partir de l'analyse de ces fluctuations. Ces études sont motivées par le fait que nous serons également confrontés à un signal SHG fortement fluctuant lors des études du transfert d'acide nitrique par un extractant dans le chapitre 6. Il est donc nécessaire d'introduire une technique d'analyse de ces fluctuations. La méthode usuelle pour extraire de l'information contenue dans des fluctuations est l'analyse de la fonction d'auto-corrélation de l'intensité. L'étude des fluctuations d'intensité par la fonction de corrélation a été développée dans les années 1970 par le groupe de W. Webb en ce qui concerne les fluctuations de l'intensité de fluorescence¹³ (acronyme anglais FCS pour *Fluorescence Correlation Spectroscopy*). Cette technique a alors connu un essor très important aussi bien en physique qu'en chimie et surtout en biologie. Elle permet en effet d'étudier des phénomènes de diffusion et de réactivité de molécules organiques^{14,15}, de connaître la concentration et la mobilité de fluorophores, par exemple dans des cellules vivantes¹⁶ ou dans des écoulements¹⁷. En optique non linéaire, en revanche, peu de travaux ont été menés sur l'analyse par fonction d'autocorrélation. Des travaux préliminaires ont été réalisés par le groupe le groupe de K.B. Eisenthal^{18,19,20} sur des molécules à l'interface air/liquide. Ces travaux ont permis d'extraire les temps caractéristiques de l'interface air/liquide, même si aucune théorie n'était disponible pour analyser de façon quantitative ces fonctions d'autocorrélation. En effet, les modèles analytiques disponibles dans le cas de la FCS^{14,21} et de la FCS à deux photons²² ne peuvent pas être appliqués au cas du signal cohérent SHG. Très récemment, la théorie pour le cas du signal cohérent de second et de troisième harmonique a été développée et appliquée à l'étude du mouvement de nanoparticules en solution²³. Nous sommes donc repartis de cette théorie et nous l'avons adaptée au cas d'un signal SHG cohérent de surface.

Dans une première partie, Nous présenterons le formalisme développé et la fonction de corrélation analytique calculée pour le cas où des agrégats moléculaires sont confinés sur une surface à deux dimensions et se déplacent sur cette surface avec deux types de mouvements: un mouvement de diffusion et un mouvement d'écoulement global. Ce travail théorique est une première étape qui ouvre ensuite de nombreuses perspectives et appellera des développements futurs. Il faudra en effet être capable d'analyser des systèmes dynamiques à une interface avec des mouvements plus complexes tels que des mouvements de transfert verticaux à travers une interface liquide/liquide.

Nous présenterons ensuite des résultats expérimentaux obtenus sur une monocouche de DiA à une interface air/liquide. Nous avons choisi d'utiliser le DiA car c'est un système qui donne un fort signal SHG, et qui forme facilement des agrégats sur l'interface. Nous montrerons également qu'il est possible de contrôler la taille de ces agrégats en jouant sur la nature du solvant utilisé pour étaler le film. Nous présenterons finalement une étude des temps caractéristiques de fluctuation en fonction de la densité surfacique de DiA en utilisant une cuve de Langmuir.

4.3.2 Définition de la fonction d'autocorrélation

Si on considère une fonction variable dans le temps $I(t)$, on définit d'un point de vue mathématique sa fonction d'autocorrélation g par ²⁴:

$$g(\tau) = \langle I(t+\tau)I(t) \rangle \quad (20)$$

où $\langle . \rangle$ désigne la moyenne d'ensemble. Dans le cas de données expérimentales elle est remplacée par une moyenne temporelle sur un domaine de temps T fini selon :

$$\langle I(t+\tau)I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t+\tau)I(t)dt \quad (21)$$

La fonction d'autocorrélation donne ainsi une mesure de l'indépendance ou la dépendance de deux intensités mesurées à deux temps séparés d'un intervalle de temps τ . Très souvent la fonction d'autocorrélation est donnée sous une forme normalisée :

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t+\tau)I(t) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (22)$$

C'est d'ailleurs cette formulation que nous utiliserons par la suite car le corrélateur avec lequel les expériences ont été réalisées, nous donne directement la fonction d'autocorrélation normalisée de l'intensité. D'après l'équation (22), s'il n'y a pas de corrélation entre les

intensités mesurées à différents instants, la fonction d'autocorrélation est égale à 1 quelques soient les intervalles τ . Cette fonction sera, par contre, supérieure à 1 s'il existe une corrélation entre ces intensités. La Figure 15 (B) présente la fonction d'autocorrélation de l'intensité SHG donnée Figure 14(A). Les détails expérimentaux sur la façon d'obtenir cette courbe d'autocorrélation seront expliqués partie 4.3.4.1. On peut remarquer, à partir de la forme de la fonction d'autocorrélation, que le signal SHG présente un temps caractéristique d'environ 0.1s.

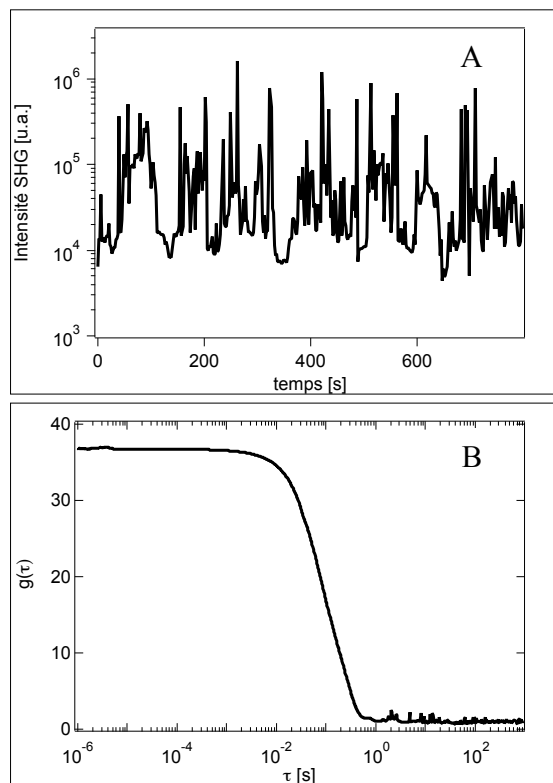


Figure 15 : (A) intensité SHG enregistré au cours du temps pour un film de DiA à faible densité. (B) fonction d'autocorrélation correspondant au signal SHG

Nous présentons dans un premier temps le formalisme que nous avons développé pour analyser ces fluctuations, puis nous présenterons des données expérimentales obtenues sur un film de DiA en cuve de Langmuir. Enfin, nous analyserons ces fluctuations SHG à la lumière de ce modèle théorique développé.

4.3.3 Le modèle théorique d'autocorrélation SHG

Le modèle théorique développé dans cette partie pour analyser les fluctuations du signal SHG suppose que les fluctuations SHG proviennent du mouvement sur la surface liquide d'agrégats moléculaires qui rentrent et/ou qui sortent sous le faisceau lumineux. Nous supposons deux types de mouvements possibles pour ces agrégats supramoléculaires: un mouvement de diffusion 2D et un mouvement d'écoulement latéral.

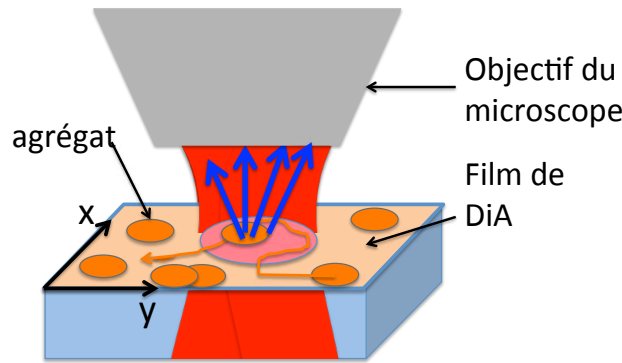


Figure 16 : Schéma de principe de la surface liquide

Dans le cas général, nous allons noter $C(\vec{r}, t)$ la densité surfacique du chromophore qui génère le signal SHG à la position $\vec{r} = u_x \vec{e}_x + u_y \vec{e}_y$. Nous travaillons dans un système à 2 dimensions comme indiqué Figure 16. Une fluctuation de cette concentration est notée :

$$\delta C(\vec{r}, t) = C(\vec{r}, t) - \langle C \rangle \quad (23)$$

où $\langle C \rangle$ est la concentration moyenne spatiale et temporelle. Nous supposons un mouvement d'écoulement latéral dans la direction y : $\vec{V} = V \vec{e}_y$. L'intensité du faisceau focalisé sur l'interface est supposée gaussienne :

$$w(\vec{r}) = I_0 \exp[-2(\vec{r}/w_0)^2] \quad (24)$$

où w_0 est le waist du laser. Si on utilise le formalisme développé par Geissbuehler, l'intensité SHG s'écrit ²³:

$$I_{\text{SHG}}(t) = K \left| \int \chi^{(2)}(\vec{r}, t) E(\vec{r}) E^*(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (25)$$

Où K est une constante regroupant les constantes fondamentales et les constantes caractérisant la propagation du faisceau dans les milieux matériels (indices optiques), $E(r)$ est l'expression du champ électrique sur l'interface obtenue en prenant $z=z_0$ dans l'équation (2) et $\chi^{(2)}$ est la

susceptibilité électrique d'ordre 2 qui dépend à priori de \vec{r} , et de t . Si l'on suppose que la réponse individuelle de chaque molécule ne change pas, c'est à dire que l'on ne considère pas de changement d'orientation des molécules sur la surface, la dépendance de $\chi^{(2)}$ peut s'écrire :

$$\chi^{(2)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0} C(\vec{r}, t) \beta_L$$

où β_L représente l'hyperpolarisabilité du DiA dans le référentiel du laboratoire et la moyenne sur l'orientation moléculaire usuelle a disparue si l'on fait l'hypothèse précédente. Cette hypothèse est une limitation du modèle qui ne va donc considérer que des fluctuations de nombre de molécule sous le faisceau et non pas des fluctuations d'orientations. Ces fluctuations sont certainement présentes, mais probablement trop rapides pour être observée. L'équation (25) devient :

$$I_{\text{SHG}}(t) = K |\beta_L|^2 \left(\int C(\vec{r}, t) w(\vec{r}) d\vec{r} \right)^2 \quad (26)$$

Cette hypothèse est relativement forte et elle signifie que, en particulier, ce modèle ne prend pas en compte un changement de l'orientation des molécules sur la surface. Il considère que la réponse individuelle de chaque molécule ne change pas, quelque soit la taille des agrégats. Une fluctuation de l'intensité SHG s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \delta I_{\text{SHG}}(t) &= 2K |\beta_L|^2 \times \int C(\vec{r}, t) w(\vec{r}) d\vec{r} \times \delta \left(\int C(\vec{r}', t) w(\vec{r}') d\vec{r}' \right) \\ \delta I_{\text{SHG}}(t) &= 2K |\beta_L|^2 \times \iint C(\vec{r}, t) w(\vec{r}) \delta C(\vec{r}', t) w(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (27)$$

D'après l'équation (22), et en développant l'expression de l'intensité $I(t)$ autour de sa valeur moyenne : $I(t) = \langle I \rangle + \delta I(t)$, on peut montrer que la fonction d'autocorrélation normalisée G peut s'écrire :

$$G_{\text{SHG}}(\tau) = \frac{\langle I_{\text{SHG}}(t + \tau) I_{\text{SHG}}(t) \rangle}{\langle I_{\text{SHG}}(t) \rangle^2} = 1 + \frac{\langle \delta I_{\text{SHG}}(\tau) \delta I_{\text{SHG}}(0) \rangle}{\langle I_{\text{SHG}}(t) \rangle^2} \quad (28)$$

La première étape du calcul consiste donc à calculer le dénominateur de l'expression (28) :

$$\langle \delta I_{\text{SHG}}(\tau) \delta I_{\text{SHG}}(0) \rangle = 4K^2 |\beta_L|^4 \int \int \int \int \langle C(\vec{r}_1, \tau) \delta C(\vec{r}_2, \tau) C(\vec{r}_3, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle w(\vec{r}_1) w(\vec{r}_2) w(\vec{r}_3) w(\vec{r}_4) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4$$

Si nous notons :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \tau) = \langle C(\vec{r}_1, \tau) \delta C(\vec{r}_2, \tau) C(\vec{r}_3, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle \quad (29)$$

En appliquant l'expression (23) nous trouvons que ;

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \tau) = & \langle \delta C(\vec{r}_1, \tau) \delta C(\vec{r}_2, \tau) \delta C(\vec{r}_3, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle \\ & + \langle C \rangle \langle \delta C(\vec{r}_2, \tau) \delta C(\vec{r}_3, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle \\ & + \langle C \rangle \langle \delta C(\vec{r}_1, \tau) \delta C(\vec{r}_2, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle \\ & + \langle C \rangle^2 \langle \delta C(\vec{r}_2, \tau) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle\end{aligned}\quad (30)$$

Nous utilisons alors le formalisme développé par Palmer et al.²⁵, où sont définies les fonctions $f_{m,n}$:

$$\begin{aligned}f_{1,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) &= \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \delta C(\vec{r}_2, 0) \rangle - \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \rangle \langle \delta C(\vec{r}_2, 0) \rangle \\ f_{1,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) &= \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \delta C(\vec{r}_2, 0) \delta C(\vec{r}_3, 0) \rangle \\ &\quad - \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \rangle \langle \delta C(\vec{r}_2, 0) \delta C(\vec{r}_3, 0) \rangle \\ f_{2,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) &= \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \delta C(\vec{r}_2, t) \delta C(\vec{r}_3, 0) \rangle \\ &\quad - \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \delta C(\vec{r}_2, t) \rangle \langle \delta C(\vec{r}_3, 0) \rangle \\ f_{2,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, t) &= \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \delta C(\vec{r}_2, t) \delta C(\vec{r}_3, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle \\ &\quad - \langle \delta C(\vec{r}_1, t) \delta C(\vec{r}_2, t) \rangle \langle \delta C(\vec{r}_3, 0) \delta C(\vec{r}_4, 0) \rangle\end{aligned}\quad (31)$$

Nous pouvons donc re-exprimer ϕ avec ces fonctions :

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \tau) &= f_{2,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \tau) + \langle C \rangle \times f_{1,2}(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \tau) \\ &\quad + \langle C \rangle \times f_{2,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_4, \tau) + \langle C \rangle^2 f_{1,1}(\vec{r}_2, \vec{r}_4, \tau)\end{aligned}\quad (32)$$

En utilisant les solutions²⁵ des fonctions $f_{m,n}$ dans le cas de molécules qui diffusent dans le plan (x,y) avec un coefficient de diffusion D , auquel s'ajoute un mouvement de translation suivant la direction y à la vitesse V , nous trouvons que

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \tau) = \phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D + \phi_E + \phi_F \quad (33)$$

où

$$\begin{aligned}
 \phi_A &= \frac{\langle C \rangle^3}{4\pi D\tau} \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_2 - \vec{r}_4 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \\
 \phi_B &= \frac{\langle C \rangle^2 \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_4)}{4\pi D\tau} \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \\
 \phi_C &= \frac{\langle C \rangle^2 \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}_4)}{4\pi D\tau} \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_3 - \vec{r}_2 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \\
 \phi_D &= \frac{\langle C \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}_4)}{4\pi D\tau} \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_3 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \\
 \phi_E &= \frac{\langle C \rangle^2}{(4\pi D\tau)^2} \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_3 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \times \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_2 - \vec{r}_4 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \\
 \phi_F &= \frac{\langle C \rangle^2}{(4\pi D\tau)^2} \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_4 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right] \times \text{Exp} \left[-\frac{(\vec{r}_2 - \vec{r}_3 + V\tau \vec{e}_y)^2}{4D\tau} \right]
 \end{aligned} \tag{34}$$

Le numérateur de l'équation (28) peut se réécrire comme :

$$\langle \delta I_{\text{SHG}}(\tau) \delta I_{\text{SHG}}(0) \rangle = 4 |\beta^{(2)}|^4 \iiint \left(\phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D + \phi_E + \phi_F \right) \prod_{i=1}^4 I(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \tag{35}$$

Si nous définissons :

$$\begin{aligned}
 G_A &= \frac{4K^2 |\beta_L|^4 \iiint \left(\phi_A \right) \prod_{i=1}^4 w(\vec{r}_i) d\vec{r}_i}{\langle I_{\text{SHG}}(t) \rangle^2} \\
 G_B &= \frac{4K^2 |\beta_L|^4 \iiint \left(\phi_B \right) \prod_{i=1}^4 w(\vec{r}_i) d\vec{r}_i}{\langle I_{\text{SHG}}(t) \rangle^2} \\
 &\dots \\
 G_F &= \frac{4K^2 |\beta_L|^4 \iiint \left(\phi_F \right) \prod_{i=1}^4 w(\vec{r}_i) d\vec{r}_i}{\langle I_{\text{SHG}}(t) \rangle^2}
 \end{aligned} \tag{36}$$

alors, la fonction d'autocorrélation SHG peut s'exprimer maintenant comme :

$$G_{\text{SHG}}(\tau) = 1 + G_A + G_B + G_C + G_D + G_E + G_F \tag{37}$$

Nous allons définir, le temps caractéristique de diffusion par :

$$\tau_D = \frac{w_0^2}{4D} \quad (38)$$

le temps caractéristique d'écoulement par :

$$\tau_f = \frac{w_0}{V} \quad (39)$$

Et la taille caractéristique du faisceau sur l'interface par :

$$S_{\text{eff}} = \pi \times w_0^2 \quad (40)$$

Un calcul d'intégration (réalisé grâce au logiciel Mathematica®) donne les valeurs suivantes des fonctions G_i :

$$G_A = \frac{4 \times \text{Exp} \left[-\frac{\tau^2}{\tau_f^2 \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \right]}{\langle C \rangle \times S_{\text{eff}} \times \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \quad (41)$$

$$G_C = G_B = \frac{16 \times \text{Exp} \left[-\frac{4}{3} \frac{\tau^2}{\tau_f^2 \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \right]}{3 \times \left(\langle C \rangle \times S_{\text{eff}} \right)^2 \times \left(1 + \frac{4}{3} \times \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \quad (42)$$

$$G_D = \frac{8 \times \text{Exp} \left[-2 \frac{\tau^2}{\tau_f^2 \left(1 + 2 \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \right]}{\left(\langle C \rangle \times S_{\text{eff}} \right)^3 \times \left(1 + 2 \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \quad (43)$$

$$G_F = G_E = \frac{4 \times \text{Exp} \left[-2 \frac{\tau^2}{\tau_f^2 \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)} \right]}{\left(\langle C \rangle \times S_{\text{eff}} \right)^2 \times \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)^2} \quad (44)$$

Finalement, si on note $N = \langle C \rangle \times S_{\text{eff}}$, où N représente le nombre moyen d'agrégats sous le faisceau, la formule analytique suivante est obtenue pour l'expression de la fonction d'autocorrélation du signal SHG:

$$G(\tau) = 1 + \frac{4 \times e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_f}\right)^2 \frac{1}{\left(1+\frac{\tau}{\tau_D}\right)}}}{N \times \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)} + \frac{8 \times e^{-2\left(\frac{\tau}{\tau_f}\right)^2 \frac{1}{\left(1+\frac{\tau}{\tau_D}\right)}}}{N^2 \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)^2} + \frac{8 \times e^{-2\left(\frac{\tau}{\tau_f}\right)^2 \frac{1}{\left(1+2\frac{\tau}{\tau_D}\right)}}}{N^3 \left(1 + 2\frac{\tau}{\tau_D}\right)} + \frac{32 \times e^{-\frac{4}{3}\left(\frac{\tau}{\tau_f}\right)^2 \frac{1}{\left(1+\frac{4}{3}\frac{\tau}{\tau_D}\right)}}}{3N^2 \times \left(1 + \frac{4\tau}{3\tau_D}\right)} \quad (45)$$

Cette formule ne dépend que de 3 paramètres N , τ_D and τ_f . La Figure 17 montre des évolutions typiques de cette fonction dans trois cas différents: le cas d'un mouvement purement diffusif sur la surface, le cas d'un mouvement purement d'écoulement (ou de translation) sur la surface et le cas d'un mouvement mixte de translation et de diffusion.

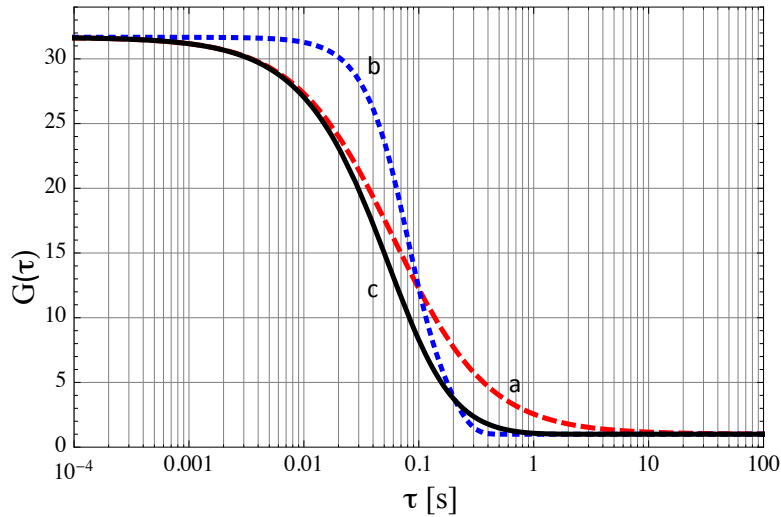


Figure 17 : Evolution de la fonction G donnée équation (45) pour trois cas :a) un mouvement purement diffusif avec $\tau_D=0.1$ s; $\tau_f=\text{infini}$; $N=1$ (courbe pointillée rouge), b) un mouvement d'écoulement avec $\tau_D=\text{infini}$; $\tau_f = 0.1$ s; $N=1$ (courbe pointillée bleue) et c) un mouvement mixte diffusif et d'écoulement avec $\tau_D = 0.1$ s; $\tau_f = 0.1$ s; $N=1$ (courbe noire)

Nous allons maintenant utiliser ce modèle pour interpréter les mesures expérimentales obtenues sur un film de DiA.

4.3.4 Résultats expérimentaux: analyse du film de DiA en cuve de Langmuir

4.3.4.1 Protocole expérimental

Le montage optique utilisé pour réaliser ces études est très similaire à celui utilisé pour réaliser les études de profilométrie présentées précédemment. On note malgré tout trois différences. D'abord, la cuve liquide/liquide a été remplacée par une cuve de Langmuir pour réaliser des mesures sur une interface air/liquide. Ensuite, nous avons placé l'objectif du microscope de sorte que le laser soit exactement focalisé sur la surface liquide et cette position ne bougera plus pour toutes les expériences. Enfin, la détection est légèrement différente. En effet, nous avons utilisé un photomultiplicateur en sortie du monochromateur afin de pouvoir récolter un signal analogique qui sera ensuite envoyé sur un autocorrélateur (modèle Flex02-12D, <http://www.correlator.com>). Ce corrélateur permet d'obtenir simultanément l'intensité du signal SHG au cours du temps et la fonction d'autocorrélation de ce signal. D'autre part, cet appareil utilise des canaux qui ne sont pas de même dimension permettant ainsi d'obtenir une fonction d'autocorrélation dans le domaine temporel s'étendant de 12.5 ns à 1 heure. La Figure 18 représente de façon synthétique ce montage expérimental.

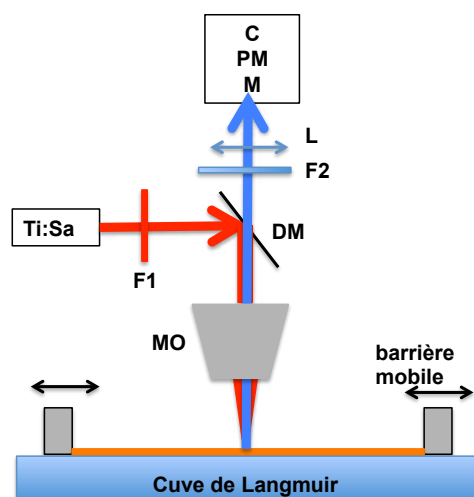


Figure 18 : Schéma du protocole expérimental : (MO) objectif de microscope, (DM) miroir dichroïque; (F1) filtre rouge et (F2) filtre bleu; (L) lentille de focalisation; (M) monochromateur ; (PM) photomultiplicateur et (C) corrélateur.

Toutes les mesures ont été réalisées à 18°C. Nous avons utilisé une solution mère de DiA dans le chloroforme à 2.5×10^{-4} mol/L ainsi qu'une solution de DiA dans le méthanol à la même concentration.

4.3.4.2 Analyse des isothermes de Langmuir

La Figure 19 présente l'évolution des isothermes de pressions de surface pour deux monocouches de DiA différentes. La première, la courbe pleine en rouge est obtenue lorsque le chloroforme a été utilisé comme solvant pour disperser le DiA sur la surface. La deuxième isotherme, en pointillés bleus, est obtenue lorsque le méthanol a été utilisé comme solvant. On peut voir clairement une grosse différence de l'évolution de la pression de surface. Cette différence, et nous allons le montrer dans la suite, est due à la formation de gros agrégats micrométriques préférentiellement dans le méthanol alors que dans le chloroforme, le DiA ne forme que de petits agrégats, plutôt de taille nanométrique.

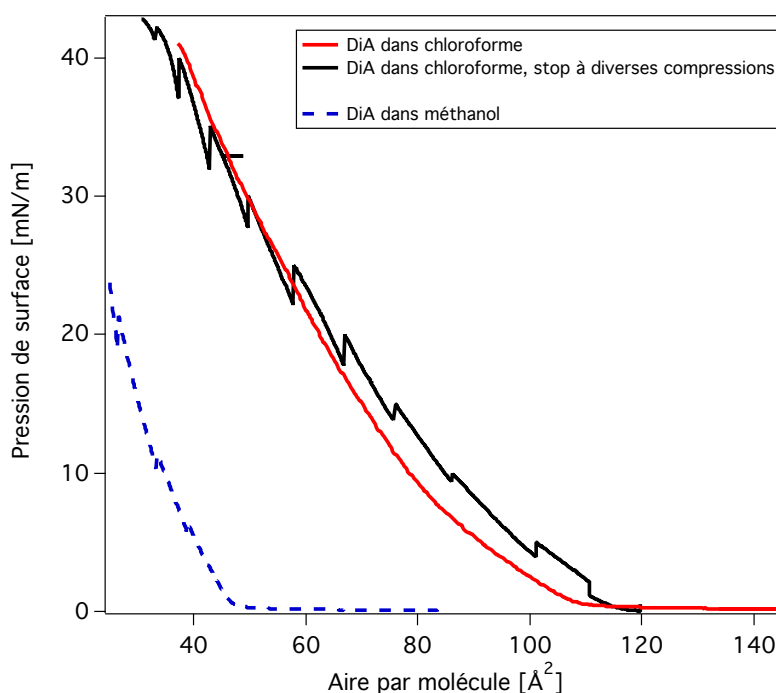


Figure 19 : Evolution des isothermes de pression de surface pour une monocouche de DiA. En trait plein rouge et noir, le solvant utilisé pour étaler la monocouche est le chloroforme. En pointillés bleus, le solvant utilisé pour étaler la monocouche est le méthanol.

Nous allons principalement focaliser nos études sur l'état de la surface lorsque l'on utilise le chloroforme (paragraphe 4.3.4.3 à 4.3.4.6) comme solvant du DiA puis nous comparerons ensuite ces résultats avec ceux obtenus dans le méthanol (paragraphe 4.3.4.7).

Les études présentées vont consister à réaliser, à diverses étapes de la compression du film, des arrêts de la compression des barrières. Nous enregistrerons alors l'évolution du signal SHG et sa fonction d'autocorrélation correspondante. On peut visualiser sur la courbe noire de la Figure 19 ces différents arrêts effectués lors de la compression des barrières. Nous allons commencer par décrire la façon dont évolue le signal SHG moyen au cours de la compression du film puis nous analyserons les fonctions d'autocorrélations.

4.3.4.3 Analyse du signal SHG moyen à diverses étapes de compression

La Figure 20 présente l'évolution temporelle, sur environ 800 s, du signal SHG enregistré pour une surface relativement diluée avec une aire par molécule de 100 \AA^2 (courbe rouge) et pour une surface dense avec une aire par molécule de 40 \AA^2 (courbe noire.)

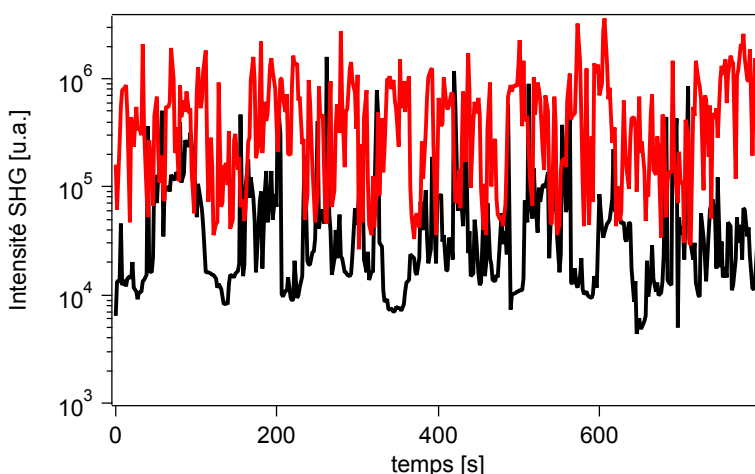


Figure 20 : Evolution temporelle du signal SHG pour une aire par molécule de 100 \AA^2 (courbe noire) et une aire par molécule de 40 \AA^2 (courbe rouge). Le solvant utilisé pour étaler le DiA est le chloroforme.

On peut voir, que dans les deux cas, le signal SHG est fortement fluctuant. De plus, quand la densité est plus importante, le niveau moyen du signal SHG a augmenté. Afin de quantifier cette augmentation, la Figure 21 présente l'évolution du signal SHG moyen au cours de la compression. Chaque point représente la valeur moyenne, sur environ 1000s, du signal SHG enregistré lors d'un arrêt de la compression des barrières.

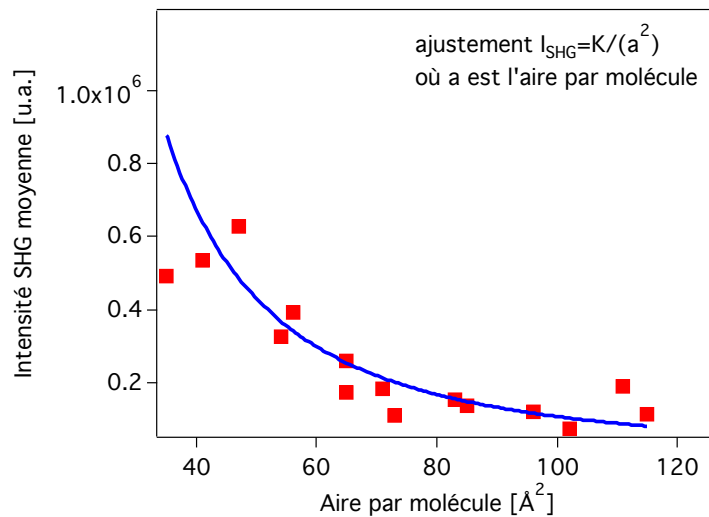


Figure 21 : Evolution de la valeur moyenne du signal SHG à différentes étapes lors de la compression du film. La courbe bleue correspond à un ajustement de ces points avec un modèle où l'intensité SHG varie comme le carré de la densité surfacique.

On s'attend (c.f. discussion paragraphe 4.2.3.2.2) à ce que le signal SHG varie comme la concentration surfacique de DiA au carré. La relation suivante (46) permet de relier la concentration surfacique Γ (grandeur exprimée en nmol/cm²) à l'aire par molécule a (exprimée en Å²) :

$$\Gamma = \frac{16.6}{a} \quad (46)$$

On s'attend donc à ce que l'intensité SHG varie comme l'inverse de l'aire par molécule au carré. On peut voir sur la Figure 21 que l'ajustement des points expérimentaux avec une fonction de ce type est satisfaisant. Cela confirme bien le caractère cohérent du signal SHG.

4.3.4.4 Analyses des autocorrélations au cours de la compression du film

La Figure 22 présente les évolutions des fonctions d'autocorrélation enregistrées à diverses étapes lors de la compression du film. Les courbes rouges sont les courbes expérimentales, et les courbes noires représentent les fonctions d'autocorrélation théoriques dont les valeurs des trois paramètres (N , τ_D et τ_f) (équation 45) ont été ajustées sur les courbes expérimentales. Le Tableau 3 donne les valeurs de ces paramètres.

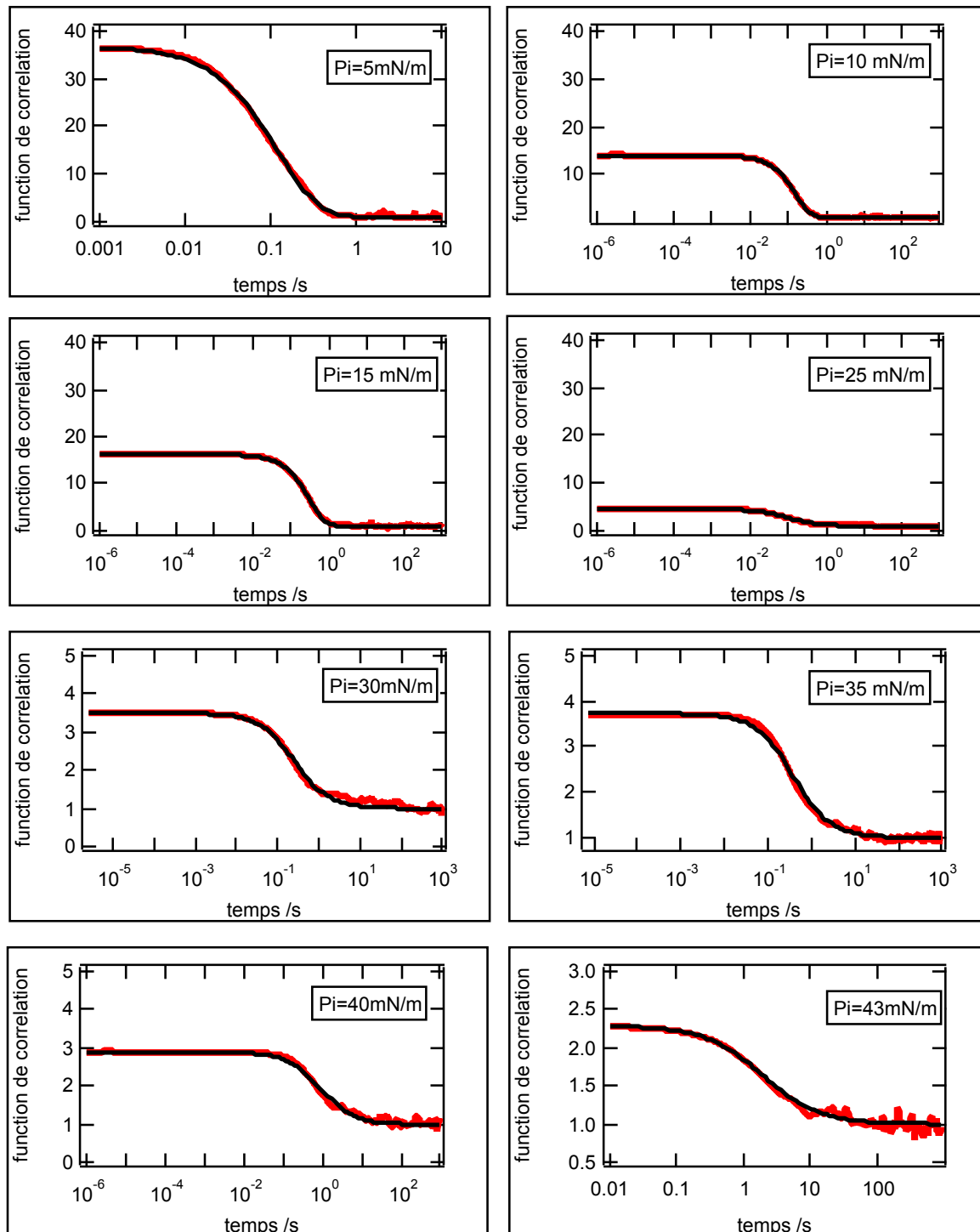


Figure 22 : Fonctions d'autocorrélation mesurées expérimentalement (en rouge) à diverses étapes lors de la compression du film. Les courbes noires correspondent à l'ajustement de ces courbes expérimentales par l'équation (45) du modèle.

Tableau 3 : Valeurs des paramètres obtenues lors de l'ajustement des courbes d'autocorrélation par l'équation (45) à pour divers arrêts fait lors de la compression du film.

Aire par molécule [\AA^2]	Pression de surface [mN/m]	N	τ_D [s]	τ_f [s]
102	5	0.93	0.21	0.22
85	10	1.51	0.34	0.24
73	15	1.4	0.62	0.48
56	25	3	0.14	10
47	30	3.8	0.35	10
41	35	3.6	0.53	10
35	40	4.5	1.1	10
30	43	5.8	2.5	10

La Figure 23 présente un zoom des fonctions d'autocorrélation obtenues à faible (pression de surface = 5mN/m) et à forte densité moléculaire (pression de surface = 43 mN/m). Les ajustements montrent que, à faible densité moléculaire sur le film, il est nécessaire pour bien reproduire les données expérimentales, d'utiliser le modèle complet prenant en compte à la fois un mouvement d'écoulement et un mouvement de diffusion pour les objets sur le film. A forte densité moléculaire, par contre, le mouvement uniquement diffusif suffit pour expliquer la forme de la fonction d'autocorrélation.

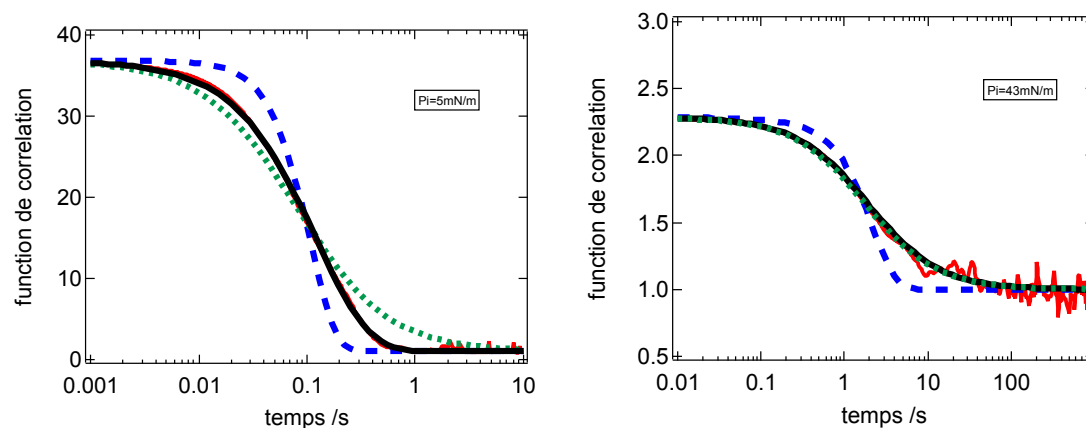


Figure 23 : Fonction d'autocorrélation mesurée expérimentalement (en rouge) pour un film faiblement comprimé (à gauche) et fortement comprimé à droite. En trait bleu pointillé, ajustement avec l'équation (45) dans la limite $\tau_D \gg \tau_f$ c'est à dire pour un mouvement contrôlé par l'écoulement. En point vert, ajustement avec l'équation (45) dans la limite $\tau_D \ll \tau_f$ pour un mouvement contrôlé par la diffusion. En trait plein noir, modèle mixte de diffusion et écoulement.

Nous allons maintenant décrire et interpréter les variations de ces paramètres (N , τ_D et τ_f) au cours de la compression du film.

4.3.4.5 Variations des temps d'écoulement et de diffusion

La Figure 24 présente l'évolution du temps de diffusion et du temps d'écoulement au cours de la compression du film. Nous pouvons voir que lorsque le film est relativement dilué, c'est à dire pour une aire par molécule supérieure à 70 \AA^2 , les deux temps, diffusion et écoulement sont du même ordre de grandeur, de l'ordre de la dixième de seconde. Le temps d'écoulement augmente alors brusquement. En effet, pour une valeur de l'aire par molécule inférieure à 60 \AA^2 , ce temps d'écoulement devient infiniment long devant le temps de diffusion. Nous avons fixé la valeur de ce temps à 10 s, ce qui constitue la limite inférieure telle que $\tau_D \ll \tau_f$. Bien entendu, prendre $\tau_f = 100 \text{ s}$ ou 1000 s pourrait aussi convenir et donnerait exactement la même courbe. La formule (47) est la limite obtenue quand on fait tendre τ_f vers l'infini dans la formule (45).

$$G(\tau) = 1 + \frac{4}{N \times \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)} + \frac{8}{N^2 \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)^2} + \frac{8}{N^3 \left(1 + 2 \frac{\tau}{\tau_D}\right)} + \frac{32}{3N^2 \times \left(1 + \frac{4\tau}{3\tau_D}\right)} \quad (47)$$

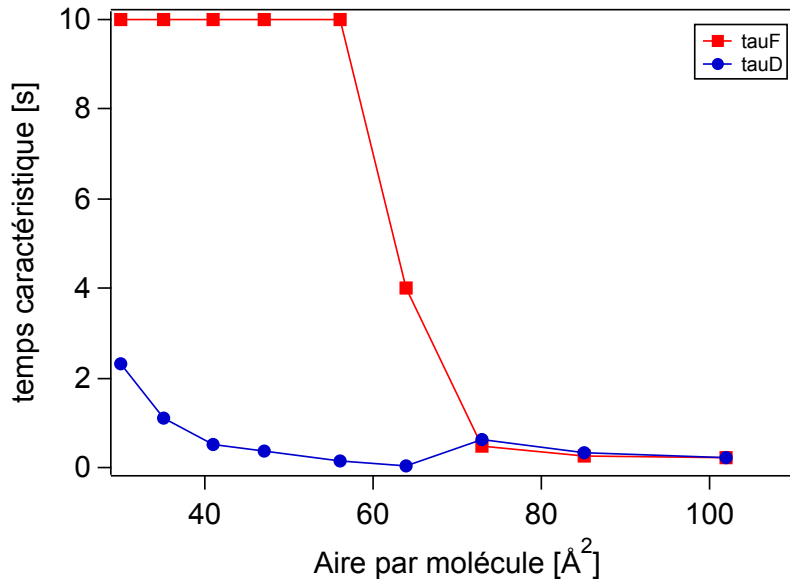


Figure 24 : Evolution du temps de diffusion (rond bleu) et du temps d'écoulement (carré rouge) au cours de la compression du film.

La conclusion sur l'évolution de ce temps d'écoulement est donc qu'en dessous de cette aire par molécule de 60 \AA^2 , l'écoulement est gelé et la nature du mouvement des agrégats sur la surface est uniquement diffusif. L'origine physique de ce mouvement d'écoulement global, pourrait provenir d'effets convectifs thermiques induit par le laser. Il a été, à cet effet, récemment montré que ces effets thermiques pouvaient avoir tendance à

expulser les molécules surfactantes du faisceau du laser lorsque leurs concentrations surfaciques étaient assez faibles. Au dessus de cette concentration surfacique critique, cet effet ne se produirait plus et cette transition aboutirait à une variation brusque et rapide du signal d'optique non linéaire lors de la compression d'un film en cuve de Langmuir²⁶. Nous reparlerons de cet effet dans le paragraphe 6, mais ces résultats sur le gel du mouvement d'écoulement au dessus d'une densité surfacique critique semblent confirmer ce phénomène.

Regardons maintenant l'évolution du temps de diffusion au cours de la compression. Ce temps est environ constant et de l'ordre de 0.5s, il augmente simplement de manière significative en fin de compression quand l'aire par molécule devient inférieure à 40 Å². A partir de la valeur de ce temps de diffusion, et en utilisant la formule de Stokes-Einstein à 2D (équation 48) nous pouvons en déduire un ordre de grandeur de la taille moyenne des agrégats.

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta R} \quad (48)$$

où R est le rayon de l'agrégat, η est la viscosité du milieu et T sa température. Nous utilisons cette formule de Stokes-Einstein uniquement pour en déduire une taille moyenne d'agrégat, sans entrer dans les détails de sa validité réelle ou non à une interface. Nous éludons cette discussion qui pourrait nous emmener assez loin notamment sur la notion de viscosité à une interface liquide^{27,28}. Nous allons considérer que, lorsque la surface est diluée, la viscosité de l'interface est environ celle de l'eau c'est à dire $\eta = 0.001$ Pa.s. A partir de la formule (38) et en considérant un waist du laser d'environ 5-10 microns, nous trouvons que la taille des agrégats est d'environ 10 nm. Cette taille des agrégats semble rester assez constante au cours de la compression du film. L'augmentation du temps de diffusion à forte densité, lorsque l'aire par tête devient inférieure à 40 Å², semble traduire simplement l'augmentation de la viscosité de l'interface lorsque le film devient dense. Pour un film fortement comprimé avec une pression de surface de 43mN/m, la viscosité de l'interface semble donc avoir été multipliée par 10 par rapport à la viscosité d'une interface d'eau pure. Nous allons terminer cette analyse en nous intéressant au dernier paramètre du modèle, N, qui peut s'interpréter comme le nombre moyen d'agrégats sous le faisceau du laser.

4.3.4.6 Variations du paramètre N

La valeur de ce paramètre va changer la valeur de la fonction d'autocorrélation en zéro G(0). En effet, la relation (49) relie ces deux grandeurs :

$$G(0) = 1 + \frac{4}{N} + \frac{56}{3N^2} + \frac{8}{N^3} \quad (49)$$

On comprend pourquoi, lorsque l'on comprime la surface, la valeur de $G(0)$ diminue comme on peut le voir sur la Figure 22. En effet, en comprimant la surface, le nombre moyen d'agrégats sous le faisceau va augmenter, c'est à dire N , et donc $G(0)$ va diminuer. La Figure 25 présente l'évolution de ce paramètre N au cours de la compression. Nous allons montrer que cette évolution est compatible avec le fait que le nombre d'agrégats total reste constant au cours de la compression et nous pourrions également évaluer la densité d'agrégats sur la surface.

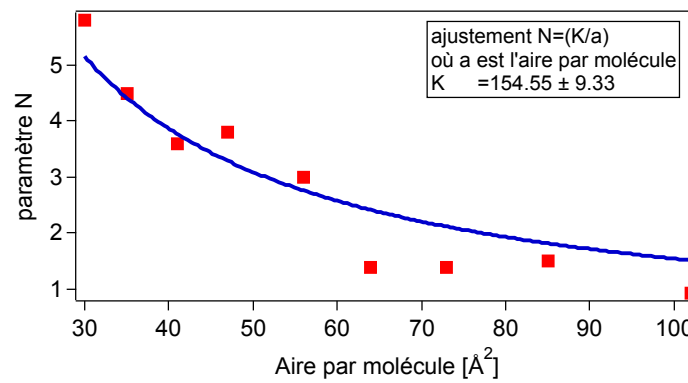


Figure 25 : Evolution du paramètre N au cours de la compression. La courbe bleue correspond à un ajustement de ces points avec un modèle où N varie comme l'inverse de l'aire par molécule.

Nous aurons besoin pour faire ce calcul de définir quelques grandeurs. Nous allons noter $C_{\text{agrégat}}$ la concentration moyenne d'agrégats sur la surface. Cette grandeur s'exprime en cm^{-2} . Attention, il ne faut pas confondre cette grandeur avec la concentration surfacique moléculaire de DiA notée Γ et exprimée en nmol/cm^2 . Nous aurons également besoin de noter $N_{\text{agrégat}}$ le nombre total d'agrégats présents sur la cuve de Langmuir et $N_{\text{déposé}}$ la quantité de DiA déposée sur la cuve exprimée en nmol. Nous allons enfin noter S la surface de la cuve de Langmuir. S est une grandeur qui varie au cours de la compression. Quelques équations relient toutes ces grandeurs entre elle:

$$N_{\text{agrégat}} = C_{\text{agrégat}} \times S \quad (50)$$

$$N_{\text{déposé}} = S \times \Gamma \quad (51)$$

En combinant ces deux équations (50) et (51) avec la relation (46) on obtient que

$$C_{\text{agrégat}} = \frac{16.6}{a} \times \frac{N_{\text{agrégat}}}{N_{\text{déposé}}} \quad (52)$$

Avec a qui s'exprime en \AA^2 , $N_{\text{déposé}}$ en nmol, $C_{\text{agrégat}}$ en cm^{-2} et $N_{\text{agrégat}}$ qui est un nombre d'agrégats donc sans dimension. Si on suppose que la surface est homogène à l'échelle de la taille du faisceau laser focalisé, c'est à dire pour une taille caractéristique d'une dizaine de microns, on peut aussi écrire également que :

$$C_{\text{agrégat}} = \frac{N}{\pi \times w_0^2} \quad (53)$$

où N est le paramètre du modèle qui représente le nombre moyen d'agrégat sous le faisceau, il est donc sans dimension et w_0 est la taille du faisceau laser focalisé et s'exprimera en cm. Finalement en combinant (52) et (53) on trouve :

$$N = \frac{\pi \times w_0^2 \times 16.6}{a} \frac{N_{\text{agrégat}}}{N_{\text{déposé}}} \quad (54)$$

On trouve donc que N varie comme l'inverse de a et c'est la raison pour laquelle sur la Figure 25 les points sont ajustés avec une fonction du type $N=K/a$. L'ajustement étant relativement satisfaisant, cela montre que le nombre total d'agrégats est conservé au cours de la compression. De plus, à partir de la valeur du paramètre K déduit de l'ajustement, et sachant que nous avons déposé 12.5 nmol de DiA sur la cuve, nous pouvons en déduire que $N_{\text{agrégat}} \approx 10^8$ agrégats.

Pour aller encore un peu plus loin avec ce modèle, nous allons montrer que le taux d'agrégation, défini comme le rapport entre la quantité de DiA sous forme agrégée et la quantité de DiA sous forme non agrégée, est très petit. En effet, sachant que nous avons estimé la taille moyenne des agrégats à environ une dizaine de nanomètres, nous pouvons approximativement estimer que le nombre de molécules de DiA par agrégat est de l'ordre d'une centaine. Nous avons donc approximativement 10^{10} molécules de DiA agrégées pour environ 10 nmol, soit 6.10^{15} molécules de DiA non agrégées. Le taux d'agrégation en surface serait donc de l'ordre de 10^{-6} , ce qui semble très faible.

L'analyse par autocorrélation des fluctuations SHG nous a donc permis d'estimer l'état de la surface ainsi que sa dynamique. Nous avons notamment pu estimer des grandeurs nanoscopiques telles que la taille des agrégats. Il est ensuite intéressant de comparer ces conclusions avec d'autres résultats expérimentaux abordés par des techniques complémentaires. Ne pouvant pas facilement mesurer des objets mobiles de taille nanométrique sur une surface liquide, l'idée est d'étudier des films des mêmes molécules de DiA, mais, cette fois ci dispersée dans le solvant méthanol. La surface sera alors beaucoup plus « agrégée » comme on a pu le voir sur l'isotherme de pression de surface Figure 18. Ces

agrégats seront alors observables en microscopie à angle de Brewster. Nous pourrons ainsi confronter l'approche originale par analyse en fonction d'autocorrélation sur le signal optique non linéaire à une approche d'imagerie plus classique.

4.3.4.7 Analyse des autocorrélations SHG pour le DiA dispersé dans le méthanol

Les mesures des autocorrélations SHG ont été réalisées exactement dans les mêmes conditions que pour le DiA dispersé dans le chloroforme. Ces mesures ont été réalisées en 2006 durant la thèse de Gaëlle Gassin²⁹ et ont été analysées *a posteriori* avec le modèle développé dans la partie 4.3.3.. La Figure 26 présente les courbes d'autocorrélations obtenues avec ce système au cours de la compression.

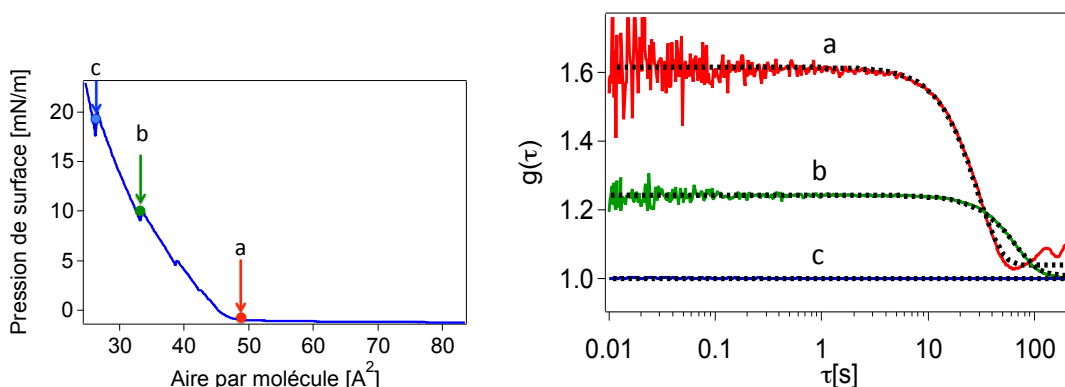


Figure 26 : A gauche, évolution de la pression de surface au cours de la compression d'une monocouche de DiA initialement dispersé dans le méthanol. A droite, fonction d'autocorrélation mesurée lors de différents arrêts (a, b, c) au cours de la compression. Les pointillés noirs représentent l'ajustement par le modèle de l'équation (45) des courbes d'autocorrélations.

La conclusion marquante de ces études est que les temps caractéristiques de l'interface sont plutôt de l'ordre de la dizaine/centaine de secondes. Cela donne par application de la formule de Stokes-Einstein, équation (48), une taille d'agrégat micrométrique.

Nous avons alors reproduit ces mêmes expériences, dans les conditions identiques sur une cuve de Langmuir couplée à un microscope à angle de Brewster. Ces clichés a, b, c présentés sur la Figure 27 ont été réalisés pour les mêmes pressions de surface que les courbes d'autocorrélation respectivement notées elles aussi a, b, c. Ils confirment la présence de gros agrégats d'une taille de plusieurs dizaines voire centaines de microns dans le cas de l'arrêt a). Ces agrégats ont alors tendance à grossir par fusion entre eux au cours de la compression

comme on peut le voir sur l'arrêt b). A l'arrêt c), le film est visiblement dense sur le cliché BAM et correspond à la fonction d'autocorrélation c) qui est plate : la surface est figée et le signal SHG ne fluctue plus.

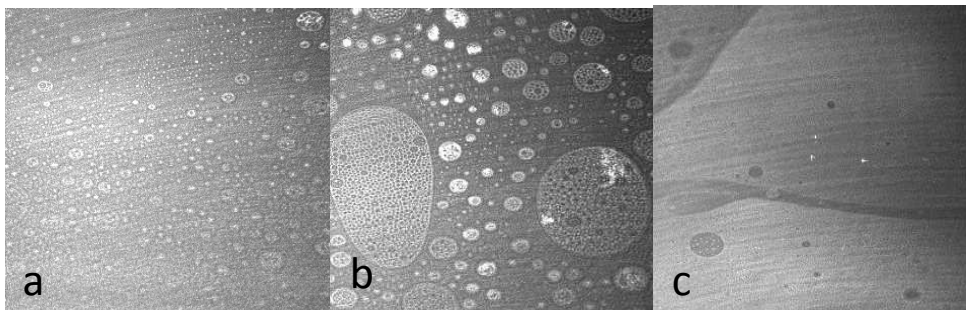


Figure 27 : Images obtenues par microscopie BAM du film de DiA dispersé initialement dans le méthanol pour les trois étapes (a, b, c) au cours de la compression du film. La taille de chaque image est approximativement de 2 mm × 2 mm.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de développer deux aspects de l'utilisation de l'optique non linéaire pour étudier les interfaces liquides. Le premier aspect concerne la mise en place d'un montage de profilométrie SHG. Ces études ont des implications profondes en ce qui concerne une meilleure compréhension des processus électromagnétiques fondamentaux qui sont à l'origine de la génération de seconde harmonique. En effet, ce travail a permis de quantifier et de discriminer la réponse cohérente SHG spécifique de surface de la contribution incohérente de volume. Ce type d'approche n'avait jamais été vraiment développé et ce nouveau dispositif expérimental peut s'avérer donc particulièrement bien adapté pour étudier ces diverses contributions. Enfin ce montage expérimental devrait permettre, à terme, en le couplant au tensiomètre « maison » dont le fonctionnement a été expliqué dans le chapitre 2 de venir étudier simultanément le signal SHG et la tension interfaciale sur une interface mise en forme dans la configuration d'une goutte montante.

La seconde thématique exposée dans ce chapitre, concerne le développement expérimental et théorique de la technique d'analyse par autocorrélation SHG. Cette première approche a permis dans le cas d'un système relativement simple de caractériser la nature de la dynamique de l'interface. Cette approche appelle maintenant d'autres développements et caractérisations avant de pouvoir s'attaquer à des systèmes dont la dynamique sera plus complexe.

4.5 Bibliographie

- (1) Ashwell, G. J.; Hargreaves, R. C.; Baldwin, C. E.; Bahra, G. S.; Brown, C. R. *Nature* **1992**, 357, 393.
- (2) Barzoukas, M.; Runser, C.; Fort, A.; BlanchardDesce, M. *Chemical Physics Letters* **1996**, 257, 531.
- (3) Martin-Gassin, G.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 12958.
- (4) Maurice, A. rapport de stage, 2011.
- (5) Bersohn, R.; Pao, Y. H.; Frisch, H. L. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, 3184.
- (6) Duboisset, J.; Matar, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, C.; Ficheux, D.; Besson, F.; Brevet, P. F. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 13861.
- (7) Vance, F. W.; Lemon, B. I.; Hupp, J. T. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 10091.
- (8) El Harfouch, Y.; Benichou, E.; Bertorelle, F.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Lascoux, N.; Brevet, P.F.; *Journal of Physics: Condens. Matter* **2012**, 24, 124104
- (9) Kim, H. S.; Lee, S. M.; Ha, K.; Jung, C.; Lee, Y. J.; Chun, Y. S.; Kim, D.; Rhee, B. K.; Yoon, K. B. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 673.
- (10) Revillod, G.; Duboisset, J.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, V.; Brevet, P. F. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 2716.
- (11) Taylor, J. rapport stage M2, université Lyon 1, 2012.
- (12) Andersen, A.; Oertegren, J.; Koelsch, P.; Wantke, D.; Motschmann, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 18466.
- (13) Webb, W. W. *Applied Optics* **2001**, 40, 3969.
- (14) Elson, E. L.; Magde, D. *Biopolymers* **1974**, 13, 1.
- (15) Magde, D.; Webb, W. W.; Elson, E. *Physical Review Letters* **1972**, 29, 705.
- (16) Lippincott-Schwartz, J.; Snapp, E.; Kenworthy, A. *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2001**, 2, 444.
- (17) Lenne, P. F.; Colombo, D.; Giovannini, H.; Rigneault, H. *Single Molecules* **2002**, 3, 194.
- (18) Zhao, X.; Eienthal, K. B. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 5818.
- (19) Zhao, X.; Subrahmanyan, S.; Eienthal, K. B. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2025.
- (20) Yan, E. C. Y.; Eienthal, K. B. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 6686.
- (21) Magde, D.; Webb, W. W.; Elson, E. L. *Biopolymers* **1978**, 17, 361.
- (22) Berland, K. M.; So, P. T. C.; Gratton, E. *Biophysical Journal* **1995**, 68, 694.
- (23) **Geissbuehler, M.; Bonacina, L.; Shcheslavskiy, V.; Bocchio, N. L.; Geissbuehler, S.; Leutenegger, M.; Marki, I.; Wolf, J. P.; Lasser, T. *Nano Letters* **2012**, 12, 1668.**
- (24) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic light scattering*; Wiley & Sons, New York, 1976.
- (25) Palmer, A. G.; Thompson, N. L. *Biophysical Journal* **1987**, 52, 257.
- (26) **Backus, E. H. G.; Bonn, D.; Cantin, S.; Roke, S.; Bonn, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 2703.**
- (27) Trautt, Z. T.; Upmanyu, M.; Karma, A. *Science* **2006**, 314, 632.
- (28) Liu, B.; Goree, J.; Vaulina, O. S. *Physical Review Letters* **2006**, 96.
- (29) Gassin-Martin, G. Thèse université Lyon 1, 2007. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00150850>

Chapitre 5 : La PalmitateLuciferine, un extractant mimétique

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à une molécule modèle, mimétique d'un extractant, qui présente « avantageusement » une fonction chromophore capable de générer un signal optique non linéaire important. Nous avons vu au chapitre précédent des études sur des systèmes chromophores, néanmoins ces molécules étaient assez éloignées des molécules extractantes car elles ne possèdent pas de fonction complexante. La démarche qui a été mise en place et qui va être décrite dans ce chapitre, a consisté à concevoir, synthétiser et exploiter une nouvelle molécule combinant trois propriétés: forte réponse non linéaire, complexante, et amphiphile. Pour cela, la PalmitateLuciférine a été synthétisée à l'ICSM, à partir d'une molécule chromophore, complexante et hydrophile, la Luciférine, en lui ajoutant une chaîne alkyle hydrophobe. Cette modification de la molécule lui confère ainsi un caractère tensio-actif à l'instar des extractants. Cette approche peut être considérée comme complémentaire par rapport aux études qui seront présentées au chapitre 6 sur de « véritables » molécules extractantes qui, par contre, ne possèdent pas, cette fonction chromophore.

La première partie de ce chapitre va détailler les propriétés de la molécule naturelle, la Luciférine et en particulier ses propriétés de complexation des ions calcium et sa réponse optique non linéaire en phase volumique. La deuxième partie, va présenter le comportement de cette Luciferine modifiée, la PalmitateLuciferine, à une interface air/liquide grâce à l'utilisation de techniques couplées d'optique non linéaire et de tensiométrie. Cette étude, permettra de mettre en exergue les informations nouvelles apportées par l'optique non linéaire, concernant notamment l'orientation moléculaire du film monocouche par rapport aux informations données par la tensiométrie.

5.1 La molécule Luciférine

La Luciférine de Luciole ou D Luciférine, présentée Figure 1 (A), est un benzothiazoyl-thiazole qui est responsable de la luminescence de la luciole. Cette molécule est soluble dans l'eau et présente divers sites de complexation pour les ions divalents: les sites azotés, soufrés, et la tête carboxylique. Des calculs théoriques récents de DFT ont permis d'estimer la structure de la Luciférine complexée avec un ion cuivre¹. Cette structure,

présentée dans la Figure 1B), montre donc que les deux atomes de soufre, un atome d'azote et un atome d'oxygène sont impliqués dans la coordination de l'ion métallique.

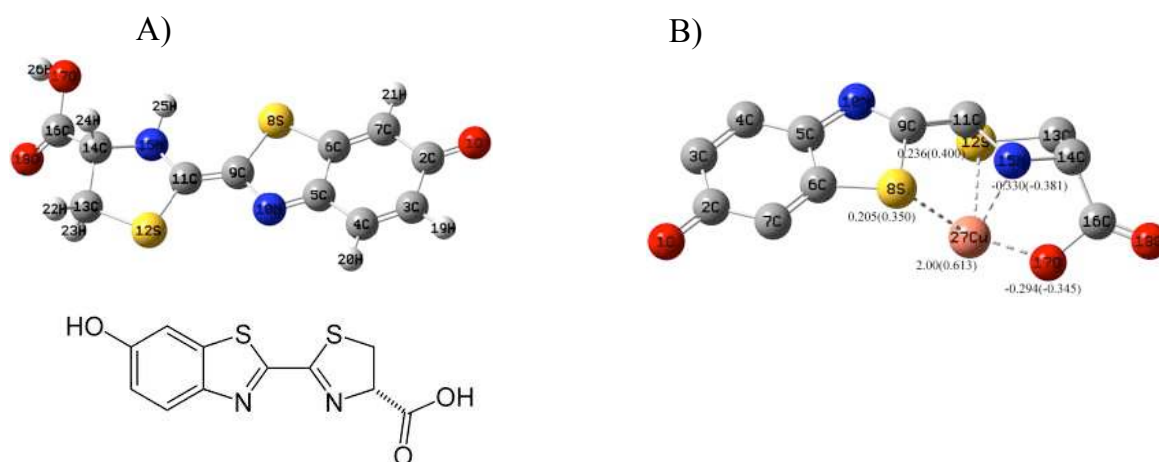


Figure 1 : A) La molécule « Luciférine de Luciole » ou D-luciférine. B) Structure calculée de la Luciférine complexé avec un ion cuivre (image provenant de la référence¹)

5.1.1 Une molécule complexante

La complexation des ions calcium par la Luciférine peut être observée par spectroscopie UV-visible. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 2, un décalage d'environ 60 nm est observé sur la bande d'absorption de la transition $\pi-\pi^*$ de la luciférine en présence ou non d'ion calcium.

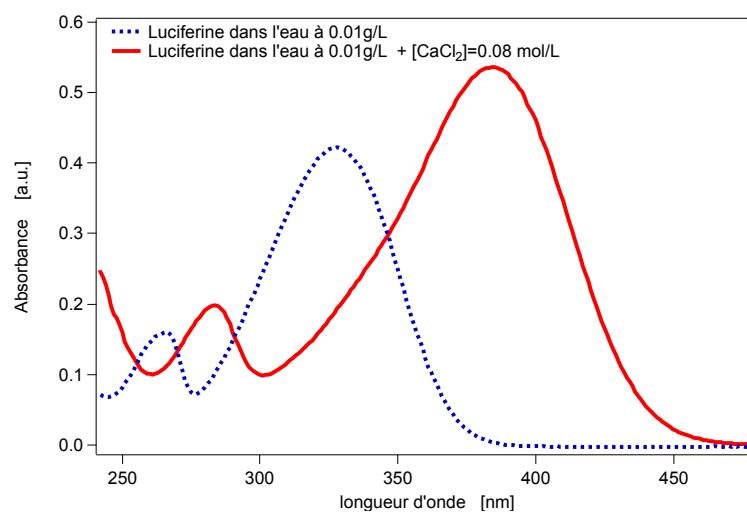


Figure 2 : Spectre UV-vis de la luciférine dans l'eau, en présence (courbe pleine) ou en l'absence (courbe pointillée) de chlorure de calcium.

Le paragraphe suivant détaille l'étude du caractère « chromophore non linéaire » de cette molécule. L'étude de la réponse optique non linéaire est réalisée par des mesures de diffusion hyper-Rayleigh en volume (acronyme anglais HRS pour Hyper Rayleigh Scattering) sur la Luciférine sous forme complexée et non complexée.

5.1.2 Réponse non linéaire : Etude du signal de diffusion hyper Rayleigh.

5.1.2.1 Protocole expérimental

La diffusion hyper Rayleigh de la Luciférine en solution dans l'eau a été réalisée grâce au montage expérimental² présenté Figure 3. Il se compose d'une source laser femtoseconde (oscillateur Ti:Sa), qui délivre des impulsions de 180 fs à une longueur d'onde de 780 nm et à une fréquence de 76MHz. Le faisceau laser est focalisé au moyen d'un objectif de microscope (X16, NA 0.32) dans une cellule en quartz. Un filtre rouge est placé avant l'objectif pour enlever toute lumière à la fréquence double générée avant la cellule. La lumière à 2ω (390 nm) générée par diffusion hyper Rayleigh est collectée à 90° par une lentille de 25 mm de focale. Un filtre bleu placé après cette lentille va enlever la lumière diffusée à la fréquence fondamentale avant l'entrée d'un monochromateur. Un photomultiplicateur refroidi est alors utilisé pour mesurer l'intensité lumineuse. Enfin, un hacheur optique placé sur la trajectoire du laser permet d'éliminer en temps réel le bruit de fond par une détection à porte synchronisée.

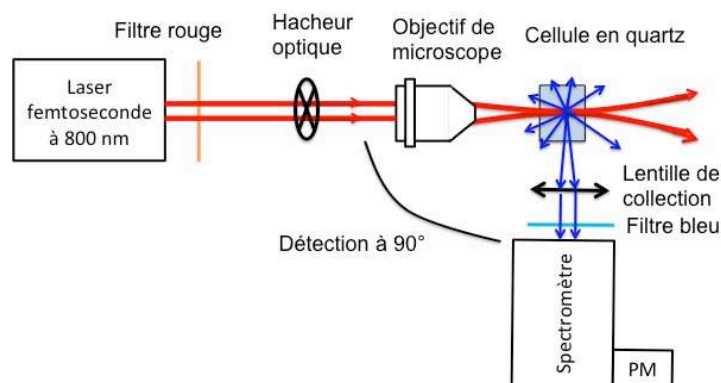


Figure 3 : Vue de dessus du montage utilisé pour étudier la HRS de la Luciférine

5.1.2.2 Traitement des données HRS et résultats

L'intensité lumineuse détectée à la fréquence double, c'est à dire à 390 nm, provient de deux contributions, comme on peut le voir sur la Figure 4. Tout d'abord, il y a bien l'intensité HRS de l'eau et de la PalmitateLuciférine, mais également un fond dû à l'excitation multiphotonique de fluorescence de la Luciférine. Ces deux contributions étant incohérentes, l'intensité lumineuse détectée sera la somme de ces deux phénomènes. Les spectres mesurés autour de la fréquence double seront donc ajustés par une fonction gaussienne pour la contribution HRS de l'eau et de la Palmitateluciférine, et par une fonction linéaire pour la contribution de fluorescence, comme présenté dans la formule (1) :

$$I_{\text{détectée}}(\lambda) = I_{\text{fluorescence}} + I_{\text{HRS}} = (A + B \times \lambda) + I_{\text{HRS}} \times e^{-\left(\frac{\lambda_0 - \lambda}{\Delta\lambda}\right)^2} \quad (1)$$

L'intensité HRS, I_{HRS} , est alors déduite de l'ajustement des spectres par cette fonction.

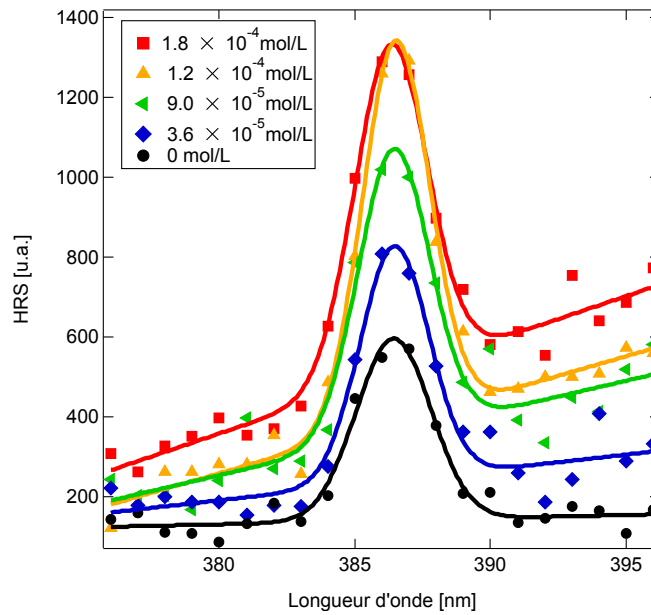


Figure 4 : Spectre HRS pour diverses concentrations de Luciférine avec du chlorure de calcium dans l'eau.

L'intensité I_{HRS} est enfin normalisée par l'intensité HRS de l'eau pure. La Figure 5 présente l'évolution de cette intensité HRS normalisée en fonction de la concentration en Luciférine dans l'eau avec ou sans chlorure de calcium.

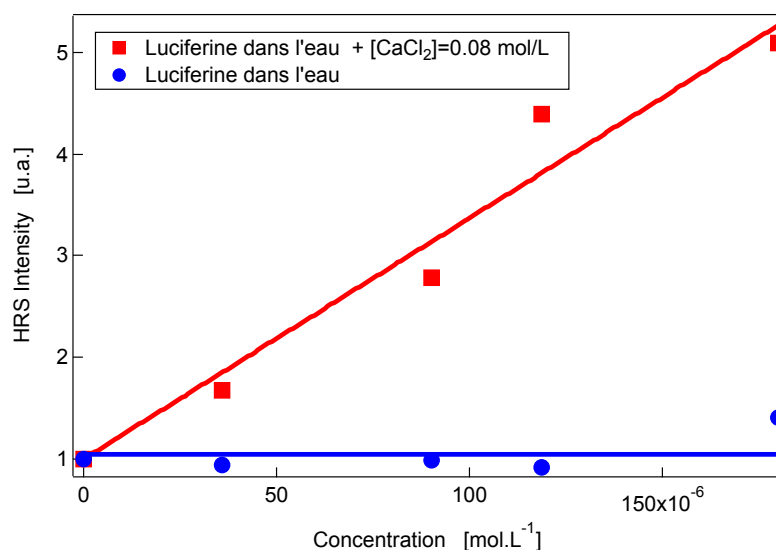


Figure 5 : Intensité HRS normalisée par l'intensité HRS de l'eau pure, en fonction de la concentration en luciferine dans l'eau pure (point bleu) ou dans l'eau avec 0.08 mol/L de chlorure de calcium (carré rouge). Les lignes continues correspondent à un ajustement par une fonction affine.

A partir de ces résultats de l'intensité HRS, nous allons pouvoir en déduire la valeur de l'hyperpolarisabilité β de la Luciférine en utilisant l'équation 18 du chapitre 4 qui s'écrit dans ce cas :

$$I_{\text{HRS}} = G \langle N_{\text{eau}} \beta_{\text{eau}}^2 + N_{\text{Luciférine}} \beta_{\text{Luciférine}}^2 \rangle \quad (2)$$

En prenant les valeurs obtenues par l'ajustement et avec $N_{\text{eau}} = 55.56 \text{ mol/L}$ et $\beta_{\text{eau}} = 0.56 \times 10^{-30} \text{ esu}$, l'hyperpolarisabilité à 400 nm de la forme complexée de la Luciférine est $\beta_{\text{Luciférine-Ca}^{2+}} = 650 \pm 120 \times 10^{-30} \text{ esu}$ (ou $100 \pm 20 \times 10^{-30} \text{ esu}$ en utilisant la nouvelle référence² c.f. discussion du chap 4). L'hyperpolarisabilité mesurée de la forme non complexée de la molécule est par-contre très faible, proche de celle de l'eau. Cette différence de comportement provient de la résonance de la transition $\pi-\pi^*$ sur la fonction chimique benzothiazoyl-thiazole de la forme complexé à 400 nm. Cela démontre donc que la forme complexée par les ions calcium de la Luciférine présente un très bon contraste en optique non linéaire par rapport à sa forme non complexée. L'objet de la partie suivante est de décrire le comportement de la palmitateLuciferine, molécule tensio-active mimétique d'un extractant, dérivée de la luciferine caractérisée jusque-là.

5.2 Synthèse de la PalmitateLuciférine

Au lieu de modifier la molécule luciférine naturelle existante par simple adsorption d'une chaîne alkyl, la nouvelle molécule souhaitée, dérivée de la structure de la Luciférine, a

été entièrement re-synthétisée. L'intérêt majeur est d'insérer l'étape d'alkylation au cours du protocole de synthèse (étape 2) et d'aboutir à un produit final robuste et suffisamment pur. La présence de cette chaîne alkyle de 14 carbones donne un caractère tensio-actif marqué. Cette modification de la molécule a été réalisée par G. Arrachart du laboratoire LTSM de l'ICSM. Les grandes étapes de la synthèse de cette nouvelle molécule dénommée PalmitateLuciferine sont présentées Figure 6.

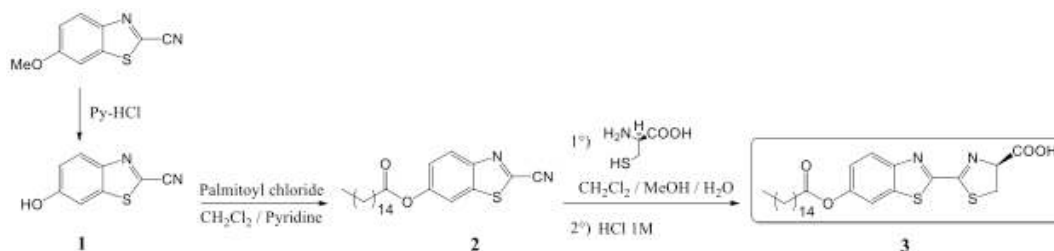


Figure 6 : Principales étapes de la synthèse de la Palmitateluciférine : 2-cyano-6-hydroxybenzothiazole(1), 2-cyano-6-(palmitoyloxy)benzothiazole (2), et Palmitateluciférine (3)

Pour plus de détails sur cette synthèse, et la caractérisation de la molécule finale, on pourra se reporter aux détails présentés en annexe C.

5.3 Etude de film monomoléculaire de PalmitateLuciferine en cuve de Langmuir

Nous allons maintenant nous intéresser au comportement physico-chimique à l'interface air/eau de cette molécule palmitateluciférine. Pour étudier ce système, nous avons formé des films monomoléculaires de Palmitateluciférine sur une cuve de Langmuir et étudié la réponse SHG ainsi que la pression de surface avec ou sans ions calcium dans la sous phase aqueuse. Le montage expérimental utilisé est celui expliqué Figure 17 du chapitre 2 concernant la partie optique. La cuve de Langmuir est alors placée sous le montage optique en position échantillon comme schématisé ci-dessous sur la Figure 7. La solution utilisée pour les dépôts est une solution de PalmitateLuciférine dissoute dans du chloroforme à une concentration de 0.1 g/L.

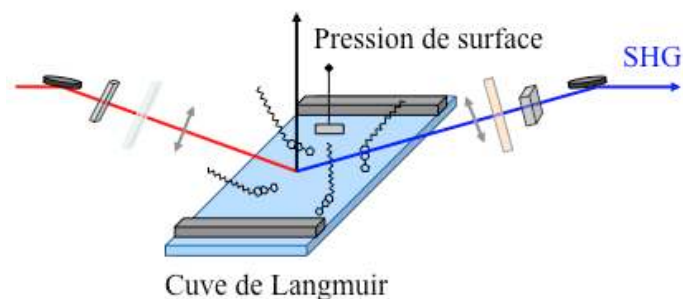


Figure 7 : Schéma de principe du dispositif couplé SHG/ pression de surface sur une cuve de Langmuir.

5.3.1 Isothermes de pression de surface

Les films ont été formés sur la cuve de Langmuir comme expliqué dans la partie 2.1.3 du chapitre 2. La vitesse de compression des barrières pour mesurer les isothermes de pression de surface était de $5 \text{ cm}^2/\text{min}$, ce qui est relativement lent et donnait des isothermes de pression de surface parfaitement reproductibles. La Figure 8 présente les isothermes de pression de surface à 18°C obtenues pour deux sous-phases différentes : une sous-phase d'eau pure et une sous-phase de chlorure de calcium à 1 mol/L .

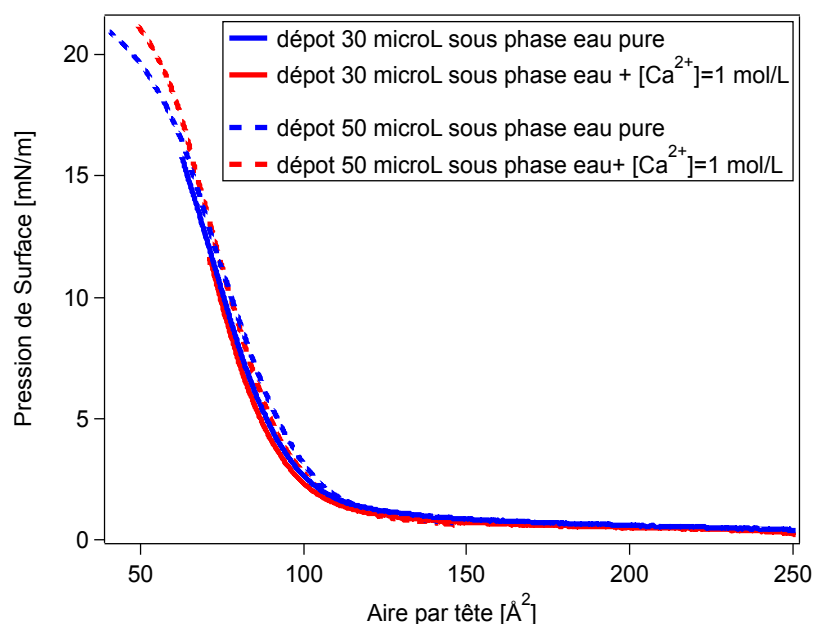


Figure 8 : Isothermes de pression de surface pour un film de Palmitateluciférine. Les traits pleins correspondent à un dépôt de $30 \mu\text{L}$ et les pointillés correspondent à un dépôt de $50 \mu\text{L}$. Les courbes bleues correspondent à une sous-phase d'eau pure et les courbes rouges correspondent à une sous-phase avec 1 mol/L de Chlorure de Calcium.

L'évolution de la pression de surface s'explique par l'évolution des phases présentes sur le film durant la compression. Pour une aire moléculaire supérieure à 200 \AA^2 , la pression de surface est nulle et les molécules n'ont pas d'interaction entre elles et peuvent diffuser librement sur la surface. A partir d'une aire par molécule de 110 \AA^2 , la pression de surface augmente rapidement, ce qui correspond à une transition vers une phase de liquide condensé où les interactions entre molécules de PalmitateLuciférines sont fortes. L'isotherme présente une allure assez douce ce qui indique que le film reste dans un état liquide probablement à cause du désordre induit par les interactions entre les longues chaînes alkyles. La pression de surface atteint un maximum à environ 22 mN/m , ce qui correspond à un film dense. Le changement de pente à une aire moléculaire d'environ 50 \AA^2 correspond à l'effondrement de la monocouche et à la formation probable de multicouches.

Il est important de voir qu'il n'y a pas de différence significative en fonction de la nature de la sous phase, ce qui est assez différent de ce qui sera observé au chapitre 6 avec des extractants chélatants. (voir Figure 3, chapitre 6). Avec ces mesures de pression de surface, nous ne voyons pas de signature de la complexation des ions calcium à la surface liquide par la Palmitateluciférine. Deux hypothèses sont alors envisagées: soit la complexation n'a effectivement pas lieu à l'interface, soit elle a lieu mais n'a pas d'influence sur les interactions entre les têtes hydrophiles des molécules. Nous reviendrons sur cette discussion après avoir présenté les résultats obtenues par l'optique linéaire et non linéaire.

5.3.2 Observation du film par microscopie à angle de Brewster (BAM)

Les clichés de la surface liquide obtenue par microscopie à angle de Brewster sont présentés Figure 9. Ces photos donnent une idée de l'état de dispersion des molécules à la surface liquide. En particulier, on peut observer que cette dispersion est hétérogène avec notamment la formation de domaines plus ou moins compacts. Ces domaines ou agrégats sont déjà présents à faible concentration, et vont croître en nombre et semble-t-il percoler au-delà d'un certain taux de compression du film. Nous n'avons pas observé de changements notables sur les clichés lorsque l'on remplace la sous-phase d'eau pure par une solution aqueuse de chlorure de calcium³.

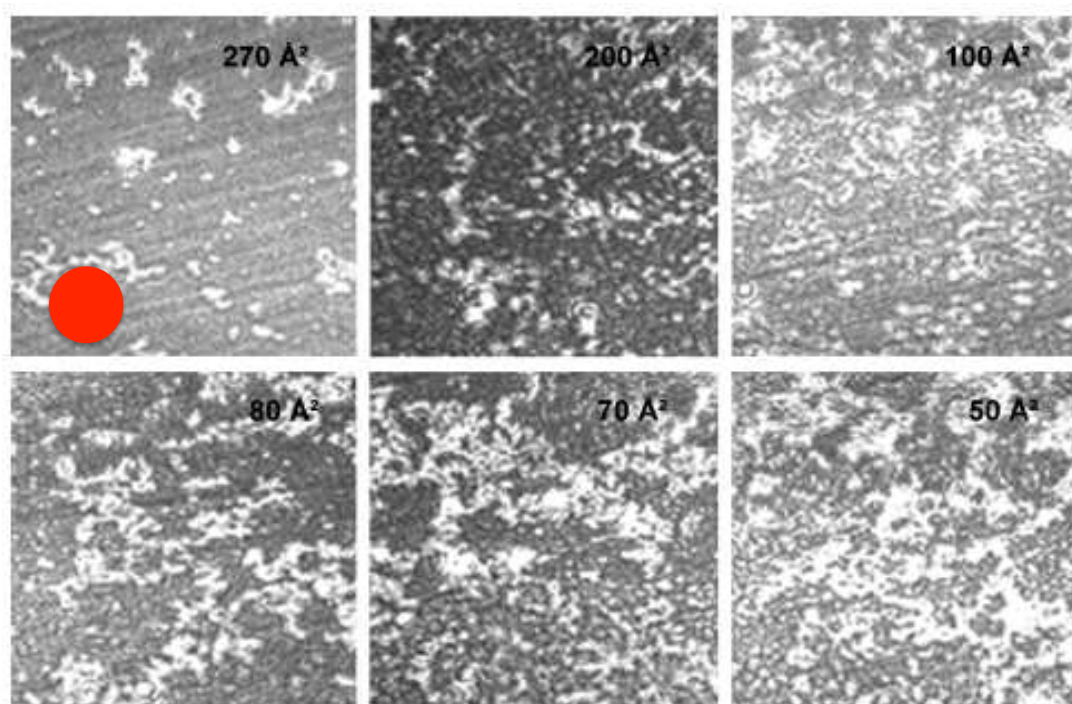


Figure 9 : Clichés obtenus par microscopie à angle de Brewster d'un film de PalmitateLuciferine pour diverses aires moléculaires. La sous-phase est constituée d'eau pure et la taille de chaque image est approximativement $600\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$. Les domaines de PalmitateLuciferine apparaissent en blanc sur ces clichés. Le point rouge en haut à gauche représente la taille approximative du faisceau laser focalisé utilisé pour mesurer le signal SHG dans la partie 5.3.3

5.3.3 Evolution du signal SHG au cours de la formation du film

La Figure 10 présente les résultats de l'évolution du signal SHG au cours de la compression du film pour les deux types de sous-phases. Sur l'axe gauche est représentée l'évolution de la pression de surface alors que l'axe droit donne l'évolution du signal SHG. Plusieurs points méritent d'être discutés. Tout d'abord, on peut voir que le signal SHG devient fortement fluctuant notamment à forte densité moléculaire. Ceci est en accord avec les clichés BAM précédemment présentés qui montrent la présence de gros domaines sur la surface. Une étude par analyse des autocorrélations sur le signal SHG semblable à celle présentée au chapitre 4 pourrait être réalisée sur ce type de fluctuations.

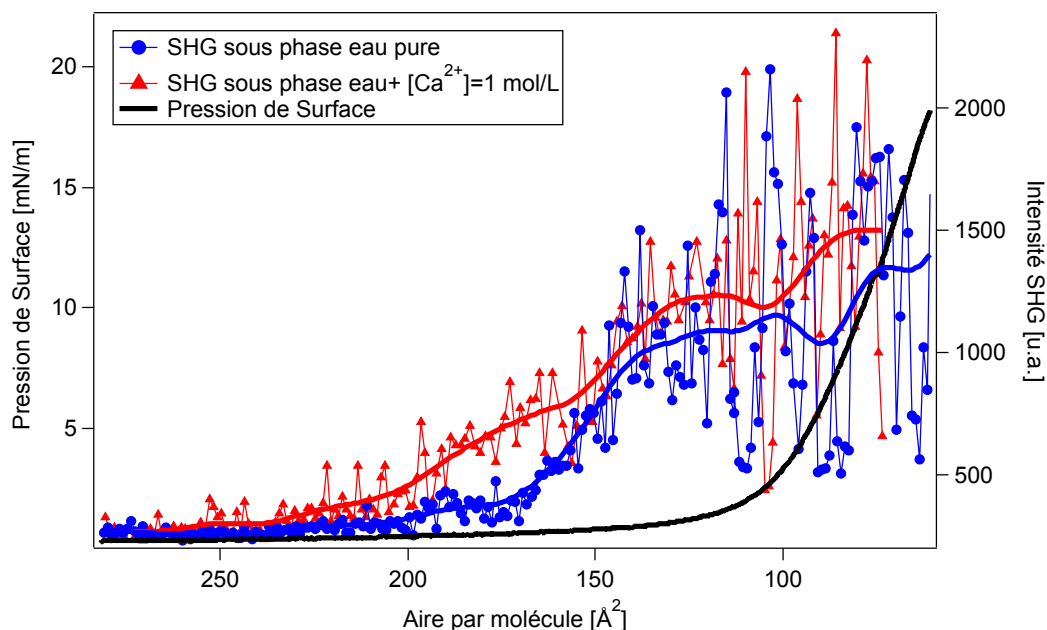


Figure 10 : Evolution de l'intensité SHG durant la compression du film pour une sous-phase d'eau pure (ronds bleus) et une sous-phase avec du chlorure de calcium (triangles rouges). Les traits pleins colorés correspondent à l'évolution SHG moyennée et peuvent être utilisés comme un guide d'œil. La courbe noire correspond à l'évolution de la pression de surface.

Le deuxième point à souligner concerne la comparaison de l'évolution du signal SHG en fonction de la sous phase. En effet, dans le cas de la sous-phase avec du chlorure de calcium, le signal SHG est exalté par rapport au cas de la sous-phase d'eau pure et particulièrement dans la zone de densité moléculaire intermédiaire, c'est à dire pour une aire par molécule entre 200 et 150 Å². Nous avons montré dans le paragraphe 5.1.2, que l'hyperpolarisabilité $\beta_{\text{Luciférine_Ca}^{2+}}$ de la luciférine complexée est plus importante que celle de la forme non complexée. L'hyperpolarisabilité caractérisant le comportement des électrons sur le groupement chromophore reste inchangée lors du passage de la Luciférine à la Palmitateluciferine. La réponse optique de seconde harmonique en surface serait donc plus importante dans le cas de Palmitateluciferine complexée. C'est le cas sur la Figure 10 pour la courbe rouge, permettant donc de sonder l'état de complexation directement à l'interface. Néanmoins, il semble aussi que la formation d'agrégats de Palmitateluciferine change aussi la valeur de l'hyperpolarisabilité, du fait de la délocalisation électronique intermoléculaire. Ce dernier effet pourrait expliquer pourquoi, à plus forte densité moléculaire, l'exaltation du signal SHG due à la complexation n'est pas très significative.

Afin d'obtenir des informations sur la structure et l'organisation de la PalmitateLuciferine à l'interface air/liquide, la dépendance du signal SHG en fonction de la

polarisation de la lumière incidente (voir chapitre 2, partie 2.2.1.4) est analysée dans le paragraphe suivant.

5.3.4 Orientation de la PalmitateLuciferine sur le film à forte densité moléculaire

5.3.4.1 Etudes des courbes SHG résolues en polarisation

Pour réaliser ces études du signal SHG résolu en polarisation, il est nécessaire de travailler avec un signal SHG stable, c'est à dire peu fluctuant afin de pouvoir déterminer cette dépendance du signal SHG en fonction de l'angle de la polarisation du laser incident. Il est intéressant de noter que lorsque les barrières sont gardées comprimées fixes, le film se relaxe et s'organise ce qui tend à diminuer les fluctuations du signal SHG. La Figure 11 présente cette évolution temporelle du signal SHG à forte compression du film.

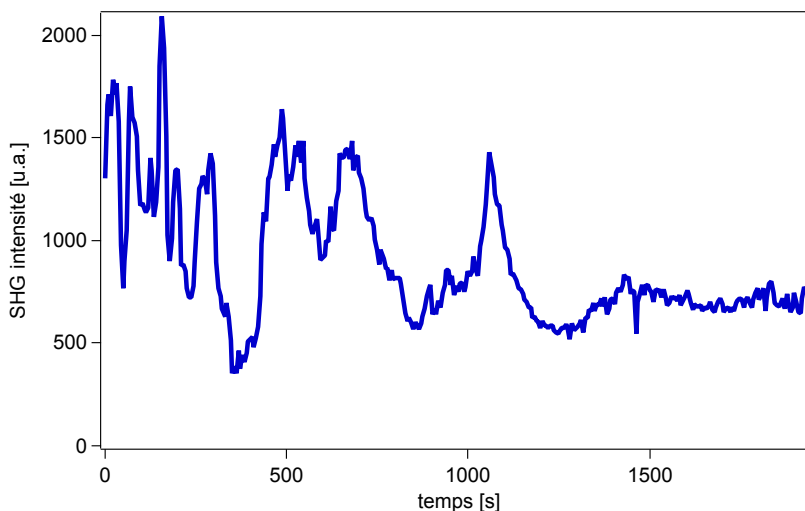


Figure 11 : Evolution temporelle du signal SHG lorsque le film de Palmitateluciferine est maintenu comprimé à une aire moléculaire de 60 \AA^2

On peut voir qu'après un délai d'environ 1500 secondes, les fluctuations sont beaucoup moins importantes et il est alors possible dans ce cas, de réaliser des études du signal SHG en fonction de l'angle de la polarisation du faisceau laser incident. La Figure 12 et le Tableau 1 présentent ces résultats lorsque le film est fortement comprimé, l'aire par molécule étant de 50 \AA^2 pour une sous phase d'eau pure.

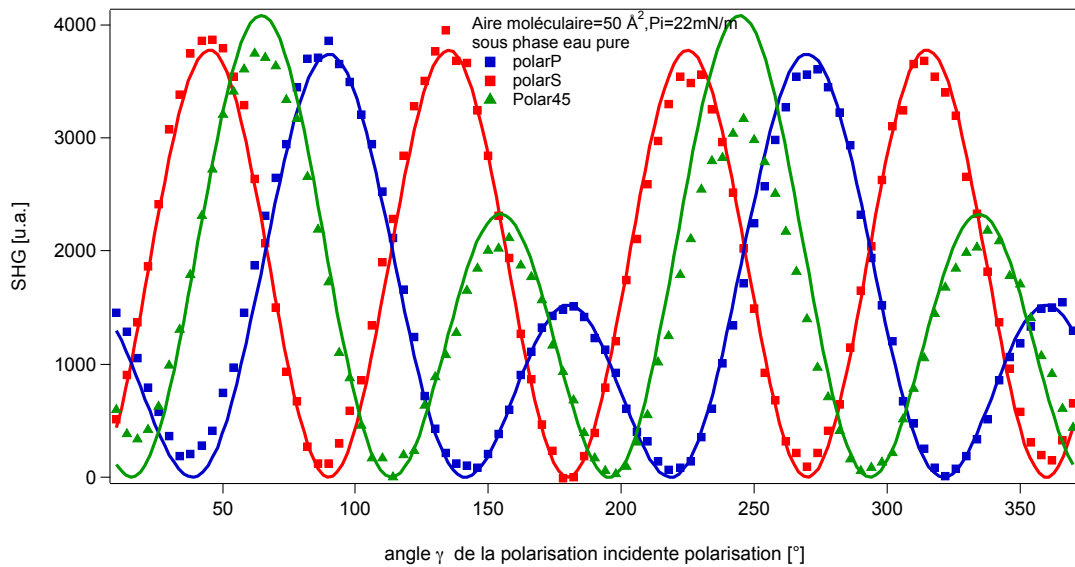


Figure 12 : Etude du signal SHG résolu en polarisation pour un film de Palmitateluciferine à une aire moléculaire de 50 \AA^2 avec une sous phase d'eau pure. Les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes à l'ajustement par le modèle donné équation (18) chapitre 2

Tableau 1 : Tableau de gauche : valeurs des a_i calculées pour un angle d'incidence égal à 70° et des indices optiques valant $n_{\text{air}}=1$ et $n_{\text{eau}}=1.33$ (calcul effectué en détail dans l'équation 2-48 de la référence⁴). Tableau de droite : valeurs des éléments du tenseur obtenues par ajustement sur les points expérimentaux de la Figure 12.

a_1	0.343042	χ_{xxz}	1
a_2	-0.380076	χ_{zxx}	0.92
a_3	0.190038	χ_{zzz}	-0.02
a_4	0.338886		
a_5	0.343042		

Nous obtenons ainsi les rapports suivants entre les éléments du tenseur :

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxz}} = -0.0 \qquad \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{xxz}} = 0.9 \qquad (3)$$

Nous obtenons exactement le même type de courbes lorsque la sous-phase est constituée de chlorure de calcium à 1 mol/L, voir Figure 13 et Tableau 2.

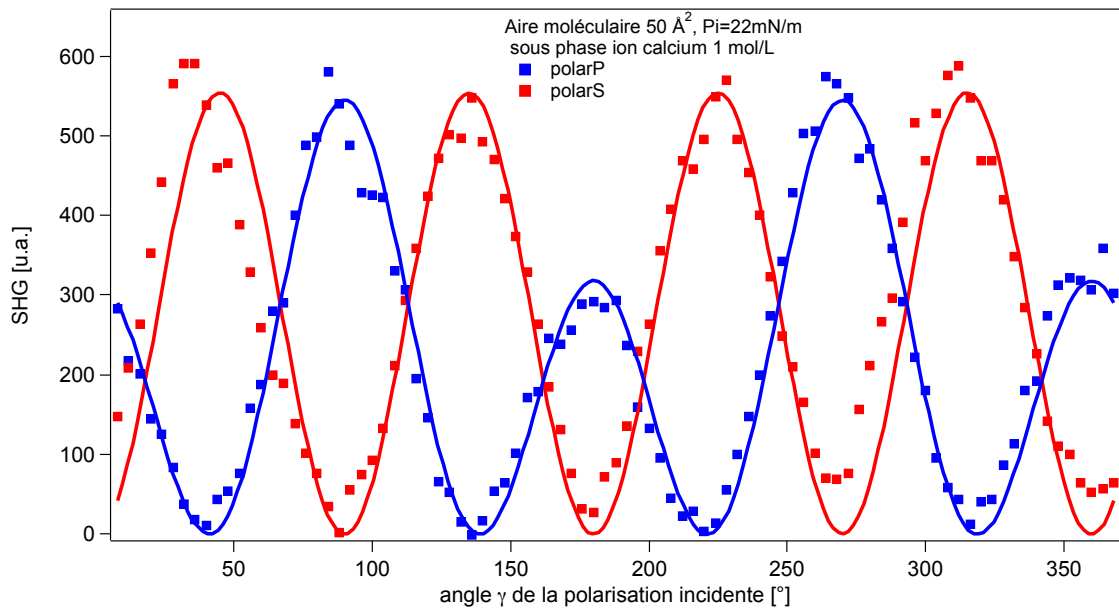


Figure 13 : Etude du signal SHG résolu en polarisation pour un film de PalmitateLuciferine à une aire moléculaire de 50 Å^2 avec une sous phase contenant des ions calcium.

Tableau 2 : Valeurs des éléments du tenseur obtenues par ajustement sur les points expérimentaux de la Figure 13.

χ_{xxz}	1
χ_{zxx}	0.99
χ_{zzz}	-0.2

Nous obtenons ainsi les rapports suivants entre les éléments du tenseur :

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxz}} = -0.2 \quad \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{xxz}} = 1.0 \quad (4)$$

Les rapports des éléments du tenseur de susceptibilité donnés par les expressions (3) et (4) sont très proches. Il n'y a pas de différence significative entre les deux cas, ce qui signifie qu'optiquement l'état de la surface ne dépend pas de la nature de la sous-phase présente.

La partie suivante va expliquer, comment, à partir de ces éléments du tenseur macroscopique, nous pouvons remonter à une information concernant l'orientation microscopique des molécules de PalmitateLuciferine à l'interface.

5.3.4.2 Détermination de l'orientation à l'interface de la molécule

Le paragraphe 2.2.2.2 du Chapitre 2 présentait les équations fondamentales qui font le lien entre le tenseur macroscopique $\chi^{(2)}$ et le tenseur microscopique β . A partir de l'équation 21 du chapitre 2 et en posant quelques hypothèses sur les éléments non nul du tenseur β et sur la nature de la fonction de distribution $f(\theta, \psi, \phi)$ à prendre, nous allons réduire le nombre de termes des équations. L'expression générale des éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ en fonction des éléments du tenseur β est donnée en annexe E.

Si on suppose une symétrie C_{2v} pour la molécule⁵, c'est à dire que cette molécule possède 2 plans de symétrie et un axe d'ordre 2, nous devons considérer trois éléments du tenseur β comme non nuls et indépendants: β_{zzz} , β_{zzx} et β_{xzx} . De plus, étant donné que le moment de la transition $\pi-\pi^*$ est orienté suivant l'axe z, les éléments β_{zzz} et β_{zzx} sont dominants. Nous négligerons donc par la suite le terme β_{xzx} .

La deuxième simplification consiste à ne garder dans l'expression du tenseur de transformation entre le référentiel de la molécule et le référentiel du laboratoire que les termes pertinents pour notre étude. La Figure 14 rappelle la définition des angles d'Euler (θ, ψ, ϕ). La première hypothèse que nous faisons ici est de considérer la surface comme isotrope, ce qui signifie que l'angle ϕ n'a pas de valeur privilégiée. En considérant une fonction de distribution uniforme pour ϕ , nous pouvons donc enlever la dépendance en ϕ de la fonction de distribution, c'est à dire que $f(\theta, \psi, \phi) = f(\theta, \psi)$. L'angle ψ définit la position du plan vertical de symétrie de la molécule par rapport au plan de l'interface. Comme on s'attend à ce que la partie aromatique de la molécule interagisse fortement avec la surface d'eau, nous prendrons la valeur zéro pour cet angle ψ . La fonction de distribution ne dépend donc plus que de l'angle θ . Enfin, terminons par une dernière remarque concernant cet angle θ . Il est défini comme étant l'angle de la partie chromophore de la molécule Palmitateluferine avec la direction normale à la surface, et il peut être *a priori* différent de l'angle des chaînes alcanes avec cette normale.

Pour résumer les différentes hypothèses faites, nous avons montré que les éléments du tenseur macroscopique $\chi^{(2)}$ ne dépendent plus que des deux composantes non nulles et indépendantes de l'hyperpolarisabilité moléculaire, β_{zzz} , β_{zzx} , de l'angle θ et du nombre N_s de molécules à l'interface.

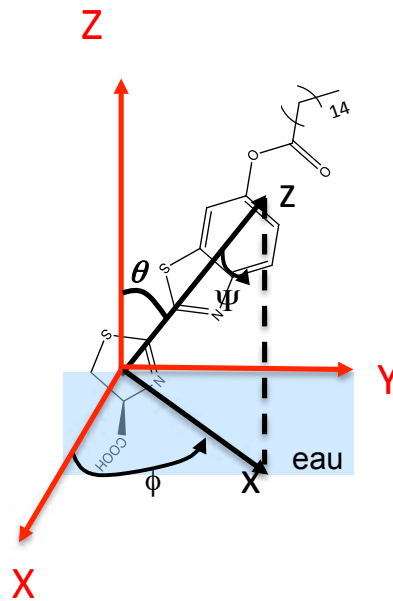


Figure 14 : Définition des angles de la molécule Palmitateluciferine dans le référentiel du laboratoire (X,Y,Z). Le référentiel (x,y,z) est attaché à la molécule.

Avec ces hypothèses, l'équation (21) du chapitre 2 se développe sous la forme

$$\begin{aligned}\chi_{xxz}^{(2)} &= \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} \right] \\ \chi_{zxx}^{(2)} &= \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} + \langle \cos \theta \rangle \beta_{zxx} \right] \\ \chi_{zzz}^{(2)} &= \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} \right]\end{aligned}\tag{5}$$

Nous posons $R = \beta_{zxx} / \beta_{zzz}$, et nous remplaçons la densité surfacique N_s par une dépendance en l'inverse de l'aire par molécule noté a . En effet, la densité surfacique N_s exprimé en nmol/cm² est relié à l'aire par molécule a exprimé en Å² par la relation :

$$N_s = \frac{16.6}{a}\tag{6}$$

De plus, en considérant une distribution de Dirac pour l'angle θ , $f(\theta) = \delta(\theta - \theta_0)$, les équations deviennent :

$$\begin{aligned}\chi_{xxz}^{(2)} &= K \frac{\cos \theta_0}{2\epsilon_0 a} \left[\sin^2 \theta_0 \times \beta_{zzz} \right] \\ \chi_{zxx}^{(2)} &= K \frac{\cos \theta_0}{2\epsilon_0 a} \left[\sin^2 \theta_0 \times \beta_{zzz} \right] \left[1 + \frac{R}{\sin^2 \theta_0} \right] \\ \chi_{zzz}^{(2)} &= K \frac{\cos \theta_0}{2\epsilon_0 a} \left[2 \cos^2 \theta_0 \times \beta_{zzz} \right]\end{aligned}\tag{7}$$

Le rapport $\frac{\chi_{zzz}^{(2)}}{\chi_{xxz}^{(2)}} = \frac{2 \cos^2 \theta_0}{\sin^2 \theta_0}$ tend donc vers 0 quand θ_0 tend 90° .

On donne alors également le rapport $\frac{\chi_{zxx}^{(2)}}{\chi_{xxz}^{(2)}} = 1 + \frac{R}{\sin^2 \theta_0}$.

La simplification pourrait être poursuivie en considérant que le terme en β_{zzz} domine également le terme en β_{zxx} . Le résultat obtenu est alors très proche des données expérimentales dans la mesure où le rapport χ_{zxx}/χ_{xxz} est très proche de 1. Le terme β_{zxx} est néanmoins conservé car nous verrons dans la Figure 15, que ce terme permet d'expliquer la différence entre les valeurs des termes χ_{zxx} et χ_{xxz} . L'évolution des éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ est maintenant mesurée et décrite au cours de la compression du film. Des études SHG résolues en polarisation (mesures similaires à celles présentées Figure 13), ont été réalisées à diverses étapes de la compression du film. Concrètement, cela signifie, que nous avons effectué plusieurs arrêts lors de la compression des barrières et enregistré la dépendance du signal SHG en fonction de l'angle de la polarisation incidente. Nous en avons alors déduit la valeur des différents éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ qui sont reporté Figure 15. Nous avons ensuite ajusté ces valeurs avec le modèle décrit par l'équation 7. Le bon accord entre les données expérimentales et ce modèle permet donc à posteriori de valider les différentes hypothèses données au départ.

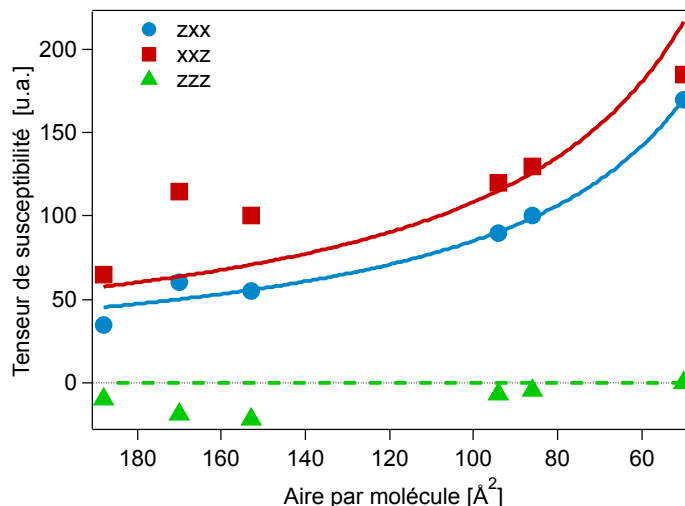


Figure 15 : Evolution des éléments du tenseurs de susceptibilité durant la compression pour une sous phase eau pure. Les points correspondent aux valeurs des éléments $\chi^{(2)}$ déduits de l'ajustement des courbes I_{SHG} résolues en polarisation. Les courbes correspondent à l'ajustement de ces points par le modèle décrit par l'équation 7.

Enfin il est important de noter que le fait que la molécule soit couchée sur la surface est cohérent avec l'aire moléculaire de la tête hydrophile de la molécule trouvée par les mesures d'isotherme de pression de surface. En effet, nous avons montré au paragraphe 5.3.1 que la pression de surface augmentait de manière significative à partir d'une aire par molécule de l'ordre de 100-110 Å². Si nous supposons que la molécule est bien couchée sur l'interface comme nous montre les mesures SHG, nous pouvons estimer l'aire d'une molécule comme cela est indiqué par le cercle rouge sur la Figure 16. En prenant un rayon de l'ordre de 6 nm, nous retrouvons bien environ une centaine d'angström carré comme aire moléculaire.

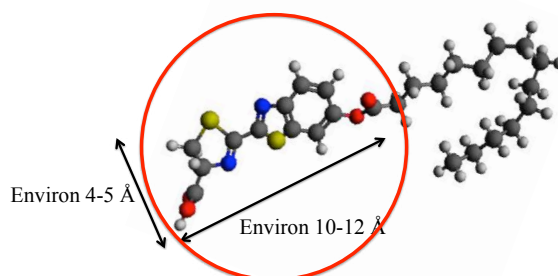


Figure 16 : Estimation de l'aire par molécule si nous supposons que la tête hydrophile de la molécule est couchée sur l'interface liquide.

5.4 Conclusion

Ces études nous ont permis d'extraire diverses informations sur le comportement de la Palmitateluciferine à l'interface air/eau. Premièrement, la molécule Palmitateluciferine est une molécule tensio-active qui forme facilement des agrégats supramoléculaires en surface. Deuxièmement, la fonction benzothiazoyl-thiazole est complètement couchée sur la surface liquide (θ_0 proche de 90°) ce qui est en accord avec des études menées sur des molécules assez proches tel de l'indole⁶.

La complexation à la surface liquide a également pu être observée, même si les résultats ne sont pas très marqués. En effet, bien que non mesurable sur la pression de surface, une faible augmentation du signal SHG semble confirmer cette complexation interfaciale. Il convient de remarquer malgré tout que cette exaltation SHG est bien moindre par rapport à ce qui était attendu à partir des résultats de la diffusion hyper-Rayleigh réalisés sur la Luciférine. D'autre part, aucun changement visible n'a été détecté concernant l'orientation de la molécule à la surface durant la complexation. Plusieurs explications sont avancées pour comprendre ces résultats. D'une part, pour des raisons d'hydrophobicité des cycles aromatiques, la partie hydrophile de la molécule, ici principalement les sites soufrés, azotés et l'acide à l'extrémité, ne pénètre que très partiellement la phase aqueuse. Comme il est décrit plus haut, la molécule reste alors à plat horizontalement sur la surface, en étant très peu en contact avec les espèces présentes en phase aqueuse. D'autre part, Les ions calcium étant doublement chargés, il est alors très probable qu'ils montrent un caractère très hydrophile et ainsi n'aient que peu d'affinité avec la surface^{7,8}. Le contact des ions avec les molécules de la monocouche est donc restreint, expliquant ainsi le peu de différence lors des mesures « avec ou sans ions » en sousphase. Il serait également intéressant de réaliser des mêmes expériences similaires en remplaçant les ions calcium par des ions cuivres, ces derniers complexant aussi fortement la Luciférine¹.

Au-delà des premières difficultés expérimentales, la conception, la fabrication puis l'utilisation de cet extractant mimétique est un premier pas prometteur vers des études fondamentales des mécanismes de l'extraction liquide/liquide. Ce chapitre expose toutes les étapes préliminaires et les premières études de tension de surface et d'optique linéaire non linéaire sur un système air/liquide. Les prochaines étapes seront, notamment, le passage à des systèmes liquide/liquide. Le choix des solvants sera alors une étape cruciale. La conception d'autres extractants mimétiques, avec des géométries différentes, adaptés à d'autres types d'ions ou à d'autres solvants est envisagée. La possibilité de greffer une fonction

chromophore, sur un extractant déjà utilisé dans l'industrie, pourra également être explorée. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que l'outil « optique non linéaire » sonde quasi-exclusivement la partie « chromophore » des systèmes en jeux. Ainsi, si une sonde chromophore est présente sur une molécule loin du site de complexation, la mesure effectuée en optique non linéaire restera insensible à toutes les modifications dans l'environnement de la molécule telles que la complexation précisément. La Luciférine a été sélectionnée en particulier pour cet aspect remarquable qui fait que le site chromophore et le site de complexation sont localisés au même endroit sur la molécule.

5.5 Bibliographie

- (1) Riahi, S.; Abdolazadeh, S.; Faridbod, F.; Chaichi, M. J.; Ganjali, M. R.; Norouzi, P. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *157*, 51.
- (2) Duboisset, J.; Matar, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, C.; Ficheux, D.; Besson, F.; Brevet, P. F. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 13861.
- (3) Galet, L.; Pezron, I.; Kunz, W.; Larpent, C.; Zhu, J.; Lheveder, C. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *151*, 85.
- (4) Gassin-Martin G. thèse de doctorat, université Lyon 1 **2007**.
- (5) Malgrange, C.; Ricolleau, C.; Lefaucheau, F. *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*; EPD science, CNRS edition, 2011.
- (6) Mitchell, S. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 10693.
- (7) Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1259.
- (8) Hua, W.; Jubb, A. M.; Allen, H. C. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2515.

Chapitre 6 : Etude d'une malonamide à une interface air/liquide et liquide/liquide

6.1 Introduction

Ce dernier chapitre permet d'utiliser certains des résultats obtenus sur des systèmes modèles, en les appliquant à des études concernant le comportement d'une molécule complexante d'intérêt industriel. Il s'agit de la molécule DMDBTDMA (*N,N'*-DiMethyl*N,N'*-DiButylTétraDecylMAlonamide) présentée Figure 1 A) qui fait partie de la famille des extractants malonamides. Cette molécule possède deux fonctions amides chélatantes séparées par un pont méthylène. Elle complexe fortement les cations trivalents, tétravalents et hexavalents tel que les lanthanides(III) et actinides(III) en milieu nitrique mais aussi le Pu^{4+} et l'uranyle UO_2^{2+} . Cette famille de molécules malonamides pourrait être utilisée, dans le futur, pour des procédés de séparation poussés. En effet, le procédé DIAMEX est envisagé pour réaliser la séparation groupée des actinides mineurs (Am,Cm) et des lanthanides en aval du procédé actuel PUREX, qui permet l'extraction de l'U et du Pu du combustible nucléaire usé, voir schéma Figure 1B). De plus, ces molécules malonamides n'étant composées que de carbone, d'hydrogène et d'azote, elles ne produisent donc pas de cendres minérales lors de leur incinération¹ contrairement à d'autres molécules extractantes de type CMPO utilisées dans un procédé américain similaire dénommé TRUEX².

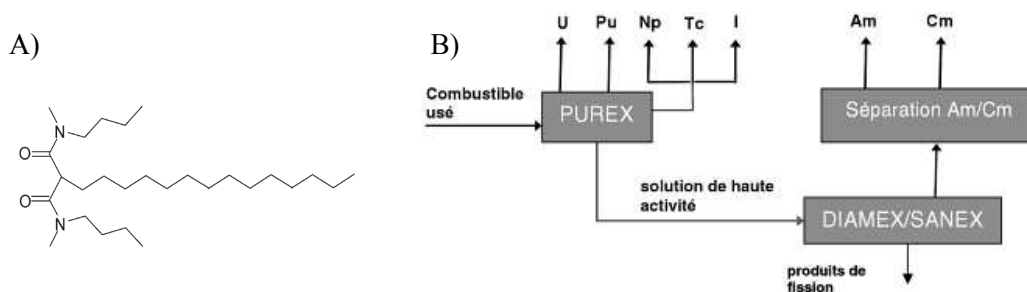


Figure 1: A) Formule chimique de la DMDBTDMA (*N,N'*-DiMethyl*N,N'*-DiButylTétraDecylMAlonamide), B) schéma d'un procédé hydrométallurgique envisagé pour le recyclage du combustible nucléaire usé².

Cette molécule DMDBTDMA a déjà fait l'objet de nombreuses études concernant son organisation en phase organique sous forme d'agrégats inverses. La stabilité de cette phase organique complexe et l'apparition d'une troisième phase due aux interactions entre agrégats ont été déjà largement étudié^{3,4,5,6}. Parmi ces études, certaines se sont également intéressées à faire le lien entre cette organisation supramoléculaire en milieu volumique et les propriétés des malonamides à l'interface liquide/liquide avec par exemple des mesures de tension interfaciale⁴.

Toutes les études précédemment citées se sont essentiellement focalisées sur la description des états d'équilibres, et très peu se sont intéressées à la dynamique de l'interface et aux états intermédiaires par lesquels le système passe au cours du processus d'extraction. Dans l'idée d'explorer ces aspects, ce chapitre va se centrer sur la dynamique de transfert d'acide nitrique de la phase aqueuse vers la phase organique grâce à l'utilisation de cette molécule extractante DMDBTDMA. D'une part, l'évolution de la tension interfaciale sera analysée pour sonder la population d'extractants à l'interface liquide/liquide au cours du processus d'extraction. La méthodologie expérimentale et théorique développée au chapitre 3 y sera adaptée. D'autre part, l'évolution du signal SHG au cours du transfert sera également présentée. Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'utiliser la technique SHG pour étudier la dynamique de transfert avec un extractant tel que la DMDBTDMA est ambitieux. En effet, cette molécule, contrairement à la palmitateluiciférine (cf chap 5), est une molécule qui ne génère quasiment aucun signal en optique non linéaire. Le signal enregistré proviendra plutôt des dipôles des molécules d'eau orientés sur l'interface.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre des observations concernant le comportement de la DMDBTDMA à l'interface air/liquide. En particulier, nous étudierons la formation de film monomoléculaire d'extractants en cuve de Langmuir pour sonder les interactions intermoléculaires sur le film ainsi que la complexation d'acide nitrique au niveau de la surface. La deuxième partie de ce chapitre présentera des études de dynamique de transfert d'acide nitrique à l'interface liquide/liquide.

6.2 Etude d'une monocouche de malonamide à une interface air/liquide

Le protocole expérimental utilisé pour former des films monomoléculaires de malonamides en couche de Langmuir et réaliser des mesures couplées SHG et pression de surface est identique à celui utilisé au chapitre 5. Les mesures présentées ici ont été réalisées à

une température de $T=18^{\circ}\text{C}$, la vitesse de compression des barrières étant fixée à $10\text{ cm}^2/\text{min}$. Pour réaliser les dépôts, une solution mère à une concentration $6\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ de DMDBTDMA dans le chloroforme a été utilisée. Dans un premier temps, l'évolution de la pression de surface au cours de la compression du film sera présentée et nous montrerons comment nous avons pu sonder la complexation d'acide nitrique. Puis, nous présenterons les mesures couplées SHG/pression de surface.

6.2.1 Etude des isothermes de pression de surface

6.2.1.1 Cas d'une sous-phase d'eau pure

La Figure 2 présente l'évolution de la pression de surface au cours d'une compression d'une monocouche de DMDBTDMA pour une sous phase constituée d'eau pure.

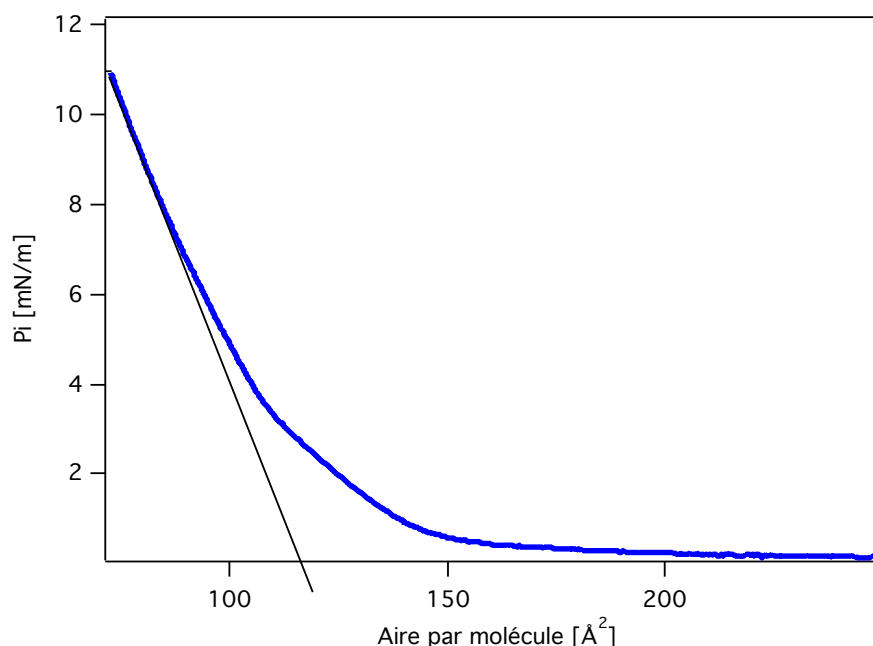


Figure 2 : Isotherme de pression de surface pendant la compression d'une monocouche de DMDBTDMA. La sous phase est ici de l'eau pure.

Nous pouvons voir, grâce à cette isotherme de pression de surface, les différentes phases présentes sur le film au cours de la compression. Sans reprendre en détail les discussions de la partie 5.3.1 du chapitre 5, nous pouvons estimer que les têtes hydrophiles des molécules commencent à interagir pour une aire par molécule d'environ 150 Å^2 . La surface occupée par une tête hydrophile est estimée à environ 120 Å^2 , cette estimation est obtenue en considérant l'intersection de la pente de l'isotherme dans la phase condensée avec l'axe des abscisses, voir Figure 2. Cette valeur de l'aire de la tête hydrophile est une valeur

moyenne déjà estimée par d'autres auteurs soit en utilisant la même technique⁷ soit en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles (acronyme anglais SAXS) afin de caractériser les structures supramoléculaires présentes dans des phases concentrées^{8,3}.

6.2.1.2 Cas d'une sous-phase acide

La Figure 3 A) présente des isothermes réalisées en déposant à chaque fois la même quantité de 3 nmol de DMDBTDMA sur la cuve et en variant la quantité d'acide nitrique de la sous phase. Ces expériences montrent de façon assez claire que plus la quantité d'acide dans la sous-phase est importante, plus les interactions sur le film apparaissent tôt lors de la compression. La Figure 3B) confirme ce comportement en donnant une idée de la dispersion des mesures. Ces isothermes ont été réalisées, dans ce cas, pour diverses quantités de DMDBTDMA déposées et sur des cycles de compression/décompression du film.

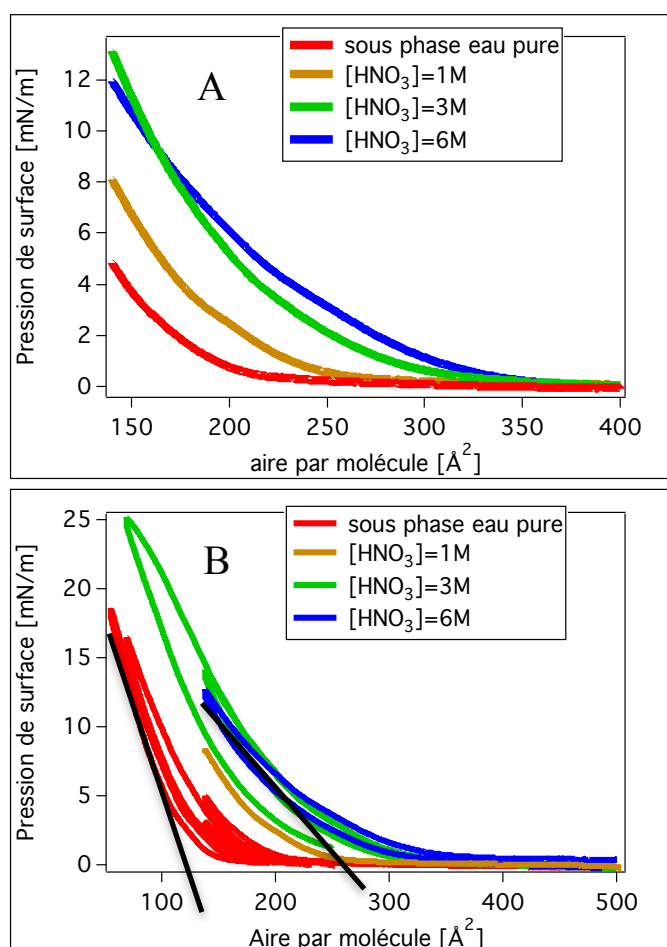


Figure 3 : A) Isothermes de pression de surface pour différentes quantités d'acide nitrique dans la sous phase : 0 mol/L, 1 mol/L, 3 mol/L et 6 mol/L. Le dépôt initial de DMDBTDMA est identique et est de 3

nmol. B) Superposition de diverses isothermes pour différentes quantités de DMDBTDMA déposées afin de montrer la dispersion des mesures. Les droites noires donnent la méthode utilisée pour déduire de ces isothermes la surface de la tête hydrophile de la molécule.

Ce décalage des isothermes en fonction de la quantité d'acide dans la sous-phase peut s'expliquer par l'apparition de répulsions coulombiennes entre les têtes hydrophiles lorsqu'elles sont complexées à de l'acide nitrique. Ce type d'effet a été déjà observé sur des films de Langmuir de Calixarène avec une sous phase aqueuse contenant notamment des ions cuivre⁹. Par extrapolation de l'isotherme à la pression de surface nulle, nous pouvons en déduire que l'aire de la tête hydrophile de l'extractant est entre 100 et 130 Å² lorsque la sous phase est de l'eau pure et d'environ 280 Å² lorsque la sous phase est constituée de 6 mol/L d'acide concentré. L'évolution de cette aire en fonction de la quantité d'acide dans la sous-phase est représentée sur la Figure 4.

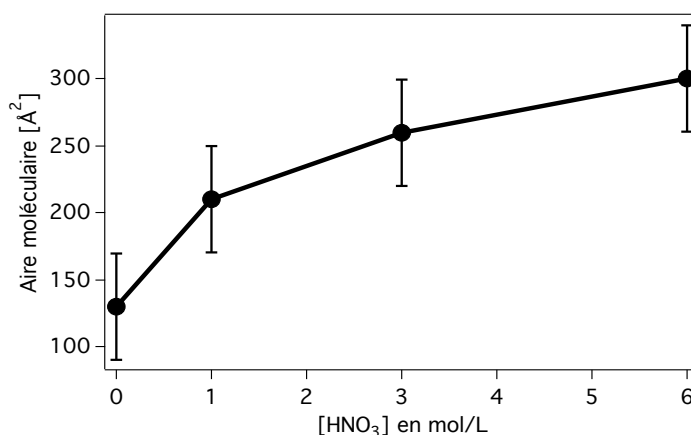


Figure 4 : Evolution de l'aire de la tête hydrophile de la molécule à l'interface liquide/air en fonction de la concentration d'acide nitrique dans la sous phase aqueuse.

Cette étude nous montre que la mesure de la pression de surface est sensible à l'état de complexation de l'extractant à l'interface pour ce système-là, ce qui n'avait pas été observé dans le cas de la PalmitateLuciférine (cf au chapitre 5). Nous allons maintenant présenter quelques résultats concernant l'évolution du signal SHG enregistré lors de la compression du film.

6.2.2 Mesure couplée SHG/pression de surface

6.2.2.1 Cas d'une sous phase d'eau pure

Comme dans les études présentées au chapitre 5, le signal SHG est enregistré ici au cours de la compression pour la configuration suivante: l'angle γ de la polarisation du laser incidente vaut 0° correspondant à un état de polarisation p et le signal SHG est détecté sur l'état P de polarisation de sortie. La Figure 5 présente l'évolution couplée SHG/pression de surface au cours de la compression de la monocouche.

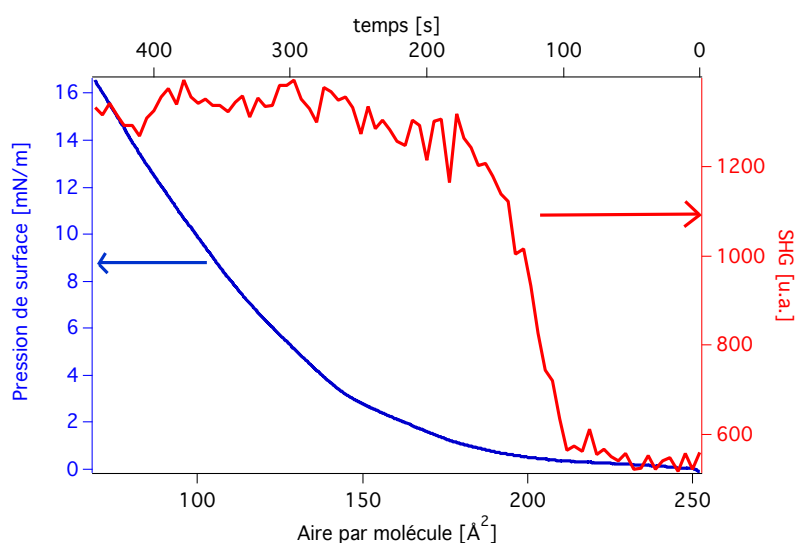


Figure 5 : Evolution de la pression de surface (courbe bleue) et du signal SHG (courbe rouge) au cours de la compression des barrières. Le dépôt initial est de 6 nmol avec une sous phase d'eau pure.

Nous pouvons voir très clairement apparaître une « marche d'escalier » sur l'évolution du signal SHG au cours de la compression. Cette augmentation rapide et brutale du signal SHG se produit pour une aire moléculaire d'environ 210 Å^2 très légèrement supérieure à celle où la pression de surface commence à augmenter de façon significative (après 200 Å^2). Cet effet est parfaitement réversible comme on peut le voir sur la Figure 6 qui présente l'évolution du signal SHG et de la pression de surface au cours d'un cycle de compression /décompression du film.

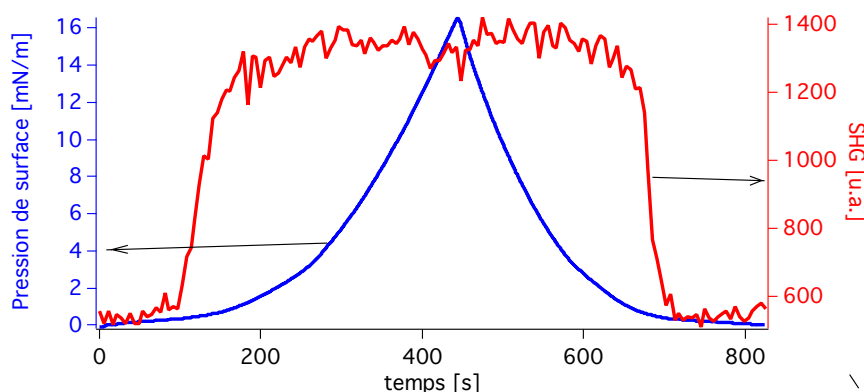


Figure 6 : Evolution de la pression de surface (courbe bleue) et du signal SHG (courbe rouge) au cours d'un cycle de compression/décompression des barrières. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la figure 5.

6.2.2.2 Cas d'une sous phase d'eau acide

L'effet précédent est observé exactement de la même façon dans le cas d'une sous phase constituée d'acide nitrique à 3 mol/L comme présenté sur la Figure 7. Cependant l'augmentation brutale du signal SHG est décalée, tout comme l'isotherme de pression de surface, vers les plus grandes aires par molécule. En effet, l'augmentation du signal SHG se produit pour une aire par molécule d'environ 200 \AA^2 dans le cas de la sous phase d'eau pure et plutôt pour une aire par molécule de 350 \AA^2 dans le cas d'une sous phase à 3 mol/L d'acide nitrique. Cela semble donc signifier que cet effet est lié aux interactions sur la surface: quand les interactions changent, l'effet se décale aussi. Avant de discuter plus en détails de l'interprétation possible de cet effet, nous allons finir de présenter les résultats expérimentaux.

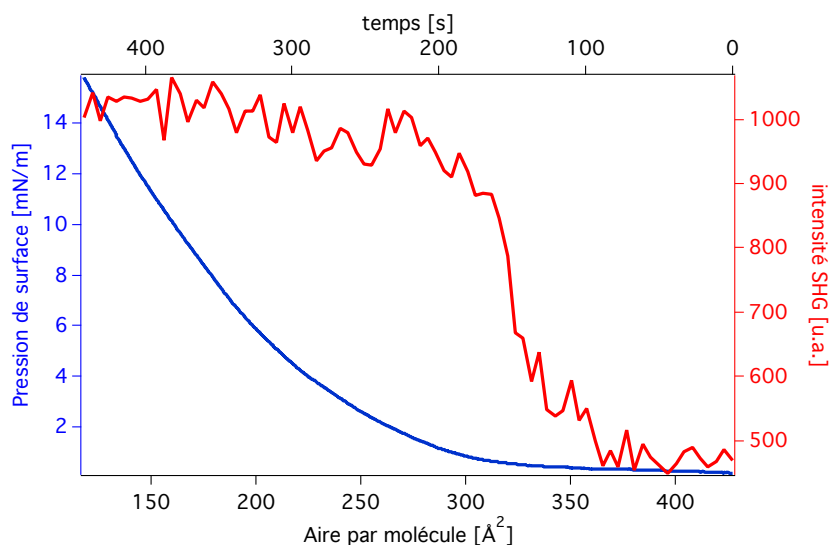


Figure 7 : Evolution de la pression de surface (courbe bleue) et du signal SHG (courbe rouge) au cours de la compression des barrières. Le dépôt initial est de 6 nmol sur une phase d'eau acide 3 M.

6.2.2.3 Signal SHG résolu en polarisation

Nous avons réalisé des études du signal SHG résolu en polarisation, sur des films fortement comprimés et donc dans un régime où les effets d'interaction sont les plus importants. La Figure 8 présente ces résultats dans le cas d'une sous phase acide. Pour une sous-phase d'eau pure, les résultats obtenus sont très similaires.

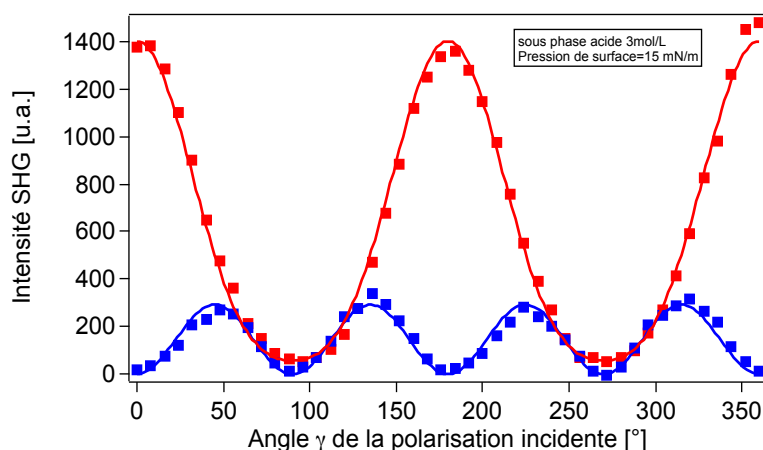


Figure 8 : Etude du signal SHG en fonction de l'angle de la polarisation incidente pour une surface comprimée à 15 mN/m avec une sous phase d'eau acide. Les carrés rouges (bleus) correspondent aux points expérimentaux pour une lumière polarisée P en sortie (S en sortie). Les traits pleins correspondent à l'ajustement de ces points par le modèle présenté partie 2.2.1.4 du chapitre 2.

A partir de l'ajustement des points expérimentaux par le modèle présenté partie 2.2.1.4 du chapitre 2, nous obtenons les rapports suivants des éléments du tenseurs de susceptibilité d'ordre 2 :

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxz}} = 3.0 \qquad \frac{\chi_{zzx}}{\chi_{xxz}} = 0.4 \qquad (1)$$

Ces valeurs sont très proches de celles trouvées pour une interface nue air/eau pure présentées dans la partie 2.2.3.1.2. Nous avons également trouvé les mêmes valeurs des rapports lorsque la surface est faiblement comprimée, c'est à dire avant la marche d'escalier du signal SHG. Discutons maintenant dans le paragraphe suivant des interprétations de ces résultats expérimentaux.

6.2.2.4 Interprétation sur l'étude de l'évolution du signal SHG au cours de la compression

L'analyse du signal SHG résolu en polarisation semble montrer que le signal SHG ne provient pas de la molécule DMDBTDMMA mais plutôt de l'organisation des molécules d'eau à l'interface. En effet, les mesures résolues en polarisation ont donné des courbes très similaires à celles obtenues pour l'interface air/eau pure. L'ajout d'acide dans la sous-phase n'a pas eu non plus d'effet sur le signal SHG. L'effet intrigant que nous avons mis en évidence durant la compression du film est l'augmentation rapide et brutale du signal SHG par un facteur légèrement supérieur à deux. Un effet similaire et inexpliqué à ce jour, avait déjà été observé sur des films de phospholipides (DPPC) dans l'équipe de P-F Brevet à Lyon¹⁰. Une explication possible de ce type de phénomène a été proposée récemment à partir de l'observation d'une brusque et rapide montée du signal de somme de fréquence (SFG) sur un film de phospholipide¹¹. L'explication avancée par ces auteurs serait que le laser chaufferait localement la surface et expulserait les molécules surfactantes sous le faisceau. A une certaine densité surfacique critique, la viscosité de la surface devenant plus importante, ces molécules ne seraient plus expulsées du faisceau d'où l'augmentation brusque du signal SFG. Cette explication mériterait quelques études supplémentaires approfondies afin de pouvoir être validée ou infirmée. Néanmoins, les études présentées au chapitre 4 sur la dynamique à l'interface de surfactant chromophore, semblent indiquer, qu'effectivement, lors de la compression du film, un mouvement de translation global sur le film se fige à une certaine densité surfacique critique. Une autre explication possible serait de considérer que la SHG est beaucoup sensible à la transition entre la phase diluée et la phase condensée que la

mesure de la pression de surface. En effet, on peut penser que lorsque les extractants entrent en interaction, l'augmentation du signal SHG serait due à une organisation plus prononcée des molécules d'eau sous les extractants. Il semble donc nécessaire de réaliser des expériences complémentaires afin de clarifier ce phénomène.

6.3 Etude de la malonamide à une interface liquide/liquide

Après avoir étudié les interactions sur le film, nous allons nous intéresser à la dynamique de transfert de l'acide nitrique de la phase aqueuse vers la phase organique. Ces études vont, à nouveau, s'appuyer sur, d'une part, l'évolution de la tension interfaciale et d'autre part l'analyse du signal SHG. Les études du système modèle du chapitre 3 nous seront donc particulièrement utiles ici pour interpréter nos résultats expérimentaux sur l'évolution de la tension interfaciale. En particulier, les modèles théoriques de dynamique de transfert développés dans ce chapitre 3 seront adaptés au système de la DMDBTDMA. Nous verrons également que l'analyse des fluctuations du signal SHG proposée au chapitre 4 sera d'un intérêt certain pour l'analyse du signal SHG obtenu en présence du système d'extractant. Nous allons dans une première partie présenter les résultats obtenus par la mesure de la tension interfaciale à la fois des états d'équilibre et durant le transfert d'acide nitrique. Nous verrons ensuite dans une deuxième partie les résultats concernant le signal d'optique non linéaire SHG.

6.3.1 Etude de la tension interfaciale

6.3.1.1 Etats d'équilibres

Pour étudier le comportement à l'équilibre du système dodécane/DMDBTDMA/eau/acide nitrique, nous avons préalablement contacté des solutions de dodécane à diverses concentrations en malonamide avec une solution aqueuse à 0.03mol/L d'acide nitrique. Pour réaliser ceci, nous avons utilisé exactement le même protocole que celui décrit dans la partie

3.1.1.2.2 du chapitre 3. La Figure 9 présente l'évolution temporelle de la tension interfaciale liquide/liquide pour une phase organique contactée à la phase aqueuse.

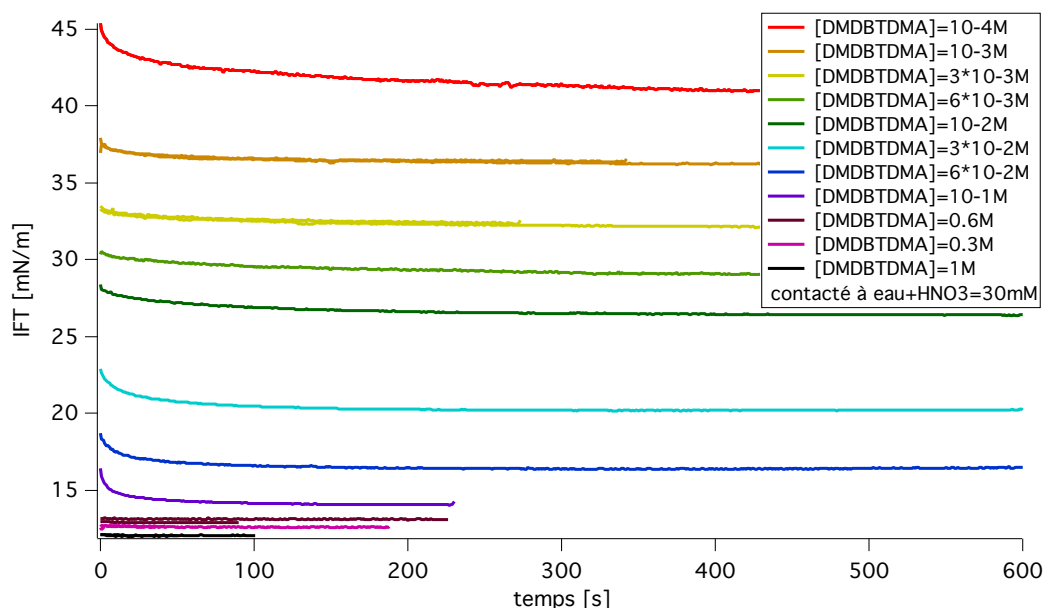


Figure 9 : Evolution de la tension interfaciale pour des solutions dodécane+DMBTDMA préalablement contactées à une phase aqueuse acide à 0.03 mol/L d'acide nitrique.

Pour des systèmes où les phases liquides ont été initialement contactées, l'évolution de la tension interfaciale est monotone et atteint assez rapidement, en une centaine de secondes, un palier d'équilibre. La Figure 10 présente l'évolution de cette valeur finale de la tension interfaciale en fonction de la quantité d'extractant en phase organique. On peut voir que la tension interfaciale diminue lorsque la quantité d'extractant augmente en phase organique, jusqu'à une concentration critique d'environ 0.1 mol/L, valeur au-dessus de laquelle la tension interfaciale reste environ constante. Cette concentration critique pour des micelles inverses est communément appelée Concentration en Agrégat Critique (acronyme CAC). Ces données expérimentales ont alors été ajustées avec un modèle d'isotherme de Langmuir (équation (4) du Chapitre 2) dont la valeur des paramètres est donnée dans l'encart de la Figure 10. Ces valeurs seront utilisées comme paramètres d'entrée du modèle de dynamique de transfert de phase qui sera développé dans la partie suivante.

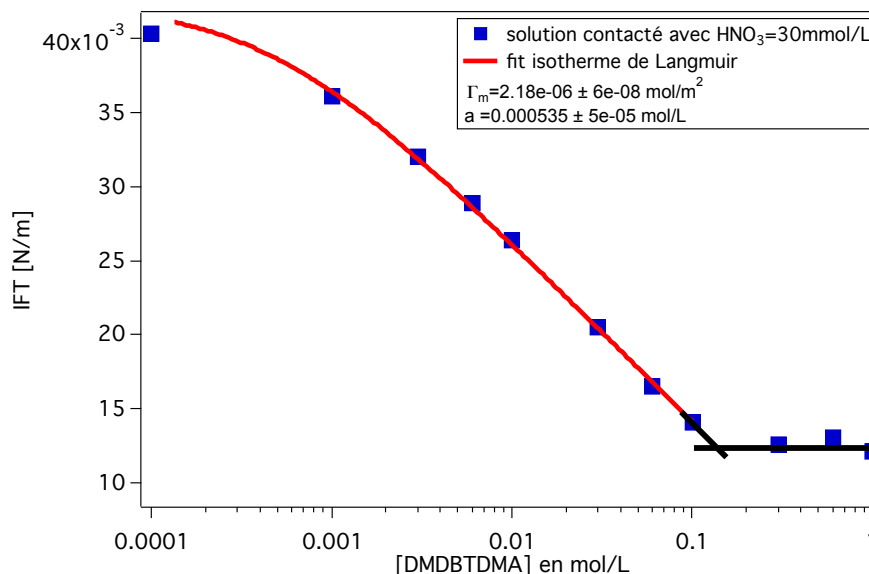


Figure 10 : Evolution de la tension interfaciale (point bleu) en fonction de la concentration en malonamide dans la phase organique. La phase aqueuse, contenant 0.03 mol/L d'acide nitrique, et la phase organique ont été préalablement contactées. La courbe rouge correspond à l'ajustement des points par une isotherme de Langmuir. Les droites noires sont un guide pour les yeux.

6.3.1.2 Dynamique de transfert

Nous allons maintenant nous intéresser à la dynamique de l'interface lorsque le système n'a pas été préalablement équilibré. Cela signifie que nous avons conduit les mêmes expériences avec des phases liquides qui n'ont jamais été mises en contact. La Figure 11 présente les évolutions de la tension interfaciale pour différentes concentrations en extractant dans la phase organique et différentes concentrations en acide dans la phase aqueuse. La courbe a) a été réalisée avec des phases équilibrées, alors que la b) et les suivantes ont été réalisées avec des phases NON-équilibrées. La comparaison des 2 courbes a) et b) permet de bien comprendre ce qui se passe sur l'interface. Dans le cas de la courbe a), l'évolution monotone de la tension interfaciale traduit simplement l'adsorption de l'extractant sur l'interface, sans qu'il n'y ait globalement de transfert d'acide nitrique. La courbe b) par contre, présente une évolution non monotone due à l'adsorption de l'extractant sur l'interface, puis sa complexation et désorption vers la phase organique probablement sous forme de micelles inverses contenant de l'acide nitrique.

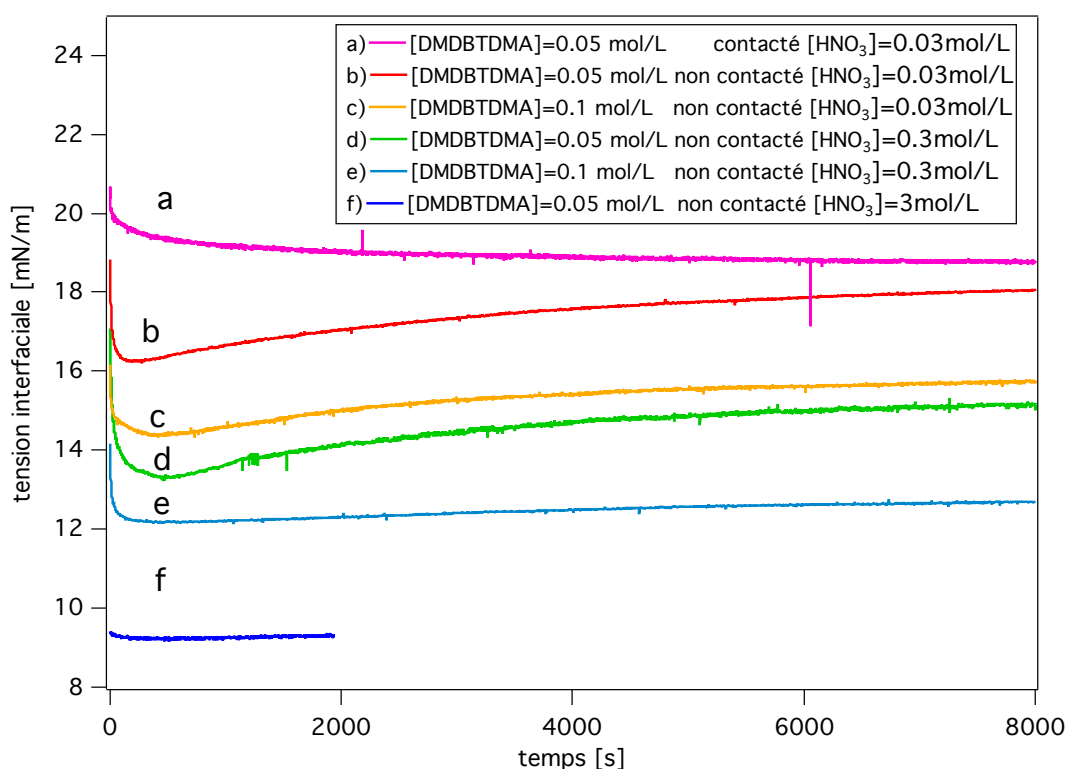


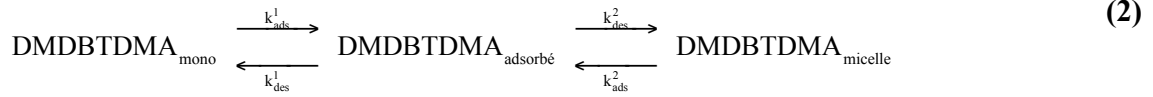
Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale pour une goutte de solution de DMDBTDMA dans le dodécane dans une cuve d'eau acide. La courbe (a) a été réalisée pour des solutions préalablement contactées. Les courbes (b), (c), (d), (e) et (f) ont été réalisées pour des solutions non contactées.

La comparaison avec d'autres concentrations d'extractant ou d'acide nitrique confirme ce résultat même si cette descente puis remontée de la tension interfaciale est moins marquée lorsque l'on augmente la concentration en extractant et /ou en acide.

6.3.1.3 Modèle théorique de dynamique de transfert

Ce paragraphe va montrer que l'on peut réutiliser, en le modifiant légèrement, le modèle de la dynamique de transfert interfaciale développé au paragraphe 3.3.2 du chapitre 3 pour expliquer ces évolutions de la tension interfaciale durant l'extraction liquide-liquide. Le problème est, physiquement, différent de la situation du chapitre 3, où une espèce traversait l'interface liquide pour se retrouver dans l'autre phase, mais il est formellement très proche. En effet, ici, l'extractant s'adsorbe sur l'interface liquide et se désorbe ensuite, mais vers la phase initiale, après avoir complexé l'acide nitrique. Il s'agit donc d'un problème identique, couplant des équations de transport par diffusion dans le milieu volumique et des cinétiques d'adsorption/désorption à une interface liquide. La seule différence entre ces deux systèmes est que l'on ne considère ici qu'un seul milieu volumique: la goutte de phase organique. Les deux espèces chimiques présentes dans ce milieu volumique seront la molécule

DMDBTDMA sous forme de monomère libre, notée $\text{DMDBTDMA}_{\text{mono}}$ et la DMDBTDMA sous forme d'agrégat inverse contenant de l'acide nitrique et des molécules d'eau en son cœur, notée $\text{DMDBTDMA}_{\text{micelle}}$. La transformation de l'une à l'autre de ces espèces se fera par l'intermédiaire de la DMDBTDMA adsorbée sur l'interface qui sera, elle, en contact avec l'acide nitrique de la phase aqueuse.



Les équations de la dynamique d'adsorption et de désorption de ces deux espèces seront celles qui ont été développées au chapitre 3, et les équations de transport diffusif seront écrites dans un milieu sphérique de rayon R . Une hypothèse est faite concernant l'acide nitrique afin de pouvoir calquer le modèle dynamique de l'interface avec ce problème de l'extraction liquide-liquide. En effet, pour résoudre ce problème de façon la plus satisfaisante possible, il faudrait également prendre en compte la diffusion de l'acide nitrique dans la phase aqueuse jusqu'à l'interface. Prendre en compte de façon explicite cet effet rajouterait beaucoup de complexité dans l'algorithme. Ce paramètre sera donc pris en compte de manière globale dans les coefficients k_{ads}^2 et k_{des}^2 qui auront un temps caractéristiques plus long que les k_{ads}^1 et k_{des}^1 afin de tenir compte du temps de résidence de l'extractant à l'interface nécessaire pour permettre à la fois la complexation de l'acide hydraté et la formation de la micelle inverse. La Figure 12 présente de manière schématique ce nouveau modèle de la dynamique d'interface.

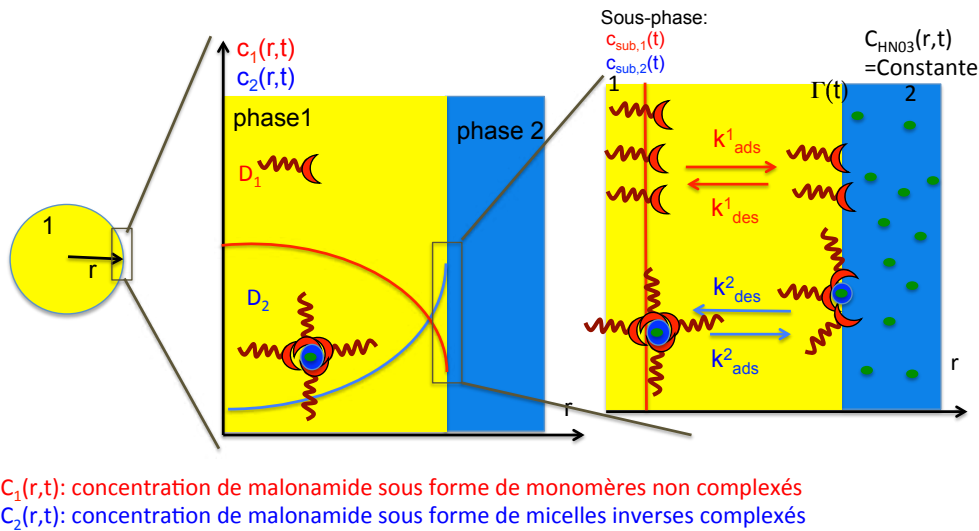


Figure 12 : Schéma de principe du modèle numérique de dynamique de transfert utilisé pour décrire les résultats de la variation de la tension interfaciale.

Nous noterons $c_1(r,t)$ la concentration de DMDBTDMA sous la forme de monomère non complexé et $c_2(r,t)$ la concentration de DMDBTDMA sous la forme d'agrégat inverse complexé à l'acide nitrique. Attention, ici $c_2(r,t)$ est bien la concentration de DMDBTDMA sous forme d'agrégat inverse et non la concentration de micelle inverse. Nous ne faisons *a priori* aucune hypothèse sur le nombre d'agrégation de cette entité. Dans un état d'équilibre, c_1 et c_2 sont reliées par la relation (12) du chapitre 3, c'est à dire $c_2/c_1 = K_{(2,1)}$. Cette grandeur $K_{(2,1)}$ va caractériser l'équilibre chimique entre la DMDBTDMA sous forme de monomère et la DMDBTDMA sous forme d'agrégat inverse. Cette grandeur $K_{(2,1)}$ est notamment une fonction de la quantité d'acide dans la phase aqueuse. Les travaux de Berthon et al.⁴ ont permis de mesurer la constante d'équilibre chimique entre la DMDBTDMA sous forme monomère notée B_1 et la DMDBTDMA sous forme d'agrégat inverse notée B_N où N représente le nombre d'agrégation. Dans ce travail, la constante K_N représente l'équilibre suivant:



C'est à dire que l'on identifie les activités aux concentrations, cette constante K_N s'écrit :

$$K_N = \frac{[B_N]}{[B_1]^N} \quad (4)$$

La constante $K_{(2,1)}$ du modèle dynamique ne peut donc pas être identifiée à cette constante d'équilibre K_N , sauf si $N=1$. En fait ces deux constantes sont reliées par :

$$K_{(2,1)} = \frac{N \times [B_N]}{[B_1]} = N \times K_N \times [B_1]^{N-1} \quad (5)$$

Les mêmes équations (19),(20),(21),(22),(23) et (24) du chapitre 3 sont utilisées pour décrire la dynamique de l'interface. La seule différence est que la deuxième partie de l'équation (23) s'écrit maintenant :

$$D_2 \left. \frac{\partial c_2(r,t)}{\partial r} \right|_{r=R^-} = \phi^{(2)} \quad (6)$$

Pour décrire le transport diffusif, l'équation(8) du chapitre 3 sera modifiée de la façon suivante, pour prendre en compte que l'extractant repart dans la goutte de phase organique.

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_1(r,t)}{\partial t} &= D_1 \left(\frac{\partial^2 c_1(r,t)}{\partial t^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_1(r,t)}{\partial t} \right) \\ \frac{\partial c_2(r,t)}{\partial t} &= D_2 \left(\frac{\partial^2 c_2(r,t)}{\partial t^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_2(r,t)}{\partial t} \right)\end{aligned}\quad (7)$$

avec $0 < r < R$ dans **les deux cas**.

Si c_0 est la concentration totale de DMDBTDMA dans la phase organique, les conditions initiales s'écriront alors de la façon suivante selon que l'on considère un état initial hors équilibre (équation 8)

$$\begin{aligned}c_1(r, t = 0s) &= c_0 \\ c_2(r, t = 0s) &= 0\end{aligned}\quad (8)$$

ou un état initial où les phases ont été contactées (équation 9).

$$\begin{aligned}c_1(r, t = 0s) &= \frac{c_0}{1 + K_{(2,1)}} \\ c_2(r, t = 0s) &= \frac{c_0 K_{(2,1)}}{1 + K_{(2,1)}}\end{aligned}\quad (9)$$

La résolution numérique des équations de ce nouveau modèle est réalisée selon exactement le même schéma que présenté pour le modèle du chapitre 3 (voir annexe D). Ce nouveau modèle de dynamique d'interface permet alors d'expliquer les résultats expérimentaux de la Figure 11. Le comportement de la tension interfaciale est simulé pour les conditions expérimentales des cas a et b de la Figure 11. Ce modèle numérique a été réalisé en fin de thèse et une étude complète de l'influence des différents paramètres d'entrées sur l'évolution de la tension interfaciale calculée n'a malheureusement pas pu être réalisée complètement. Nous avons choisi de simuler les conditions expérimentales des cas *a* et *b* de la Figure 11 en prenant des valeurs de paramètres d'entrée du modèle « crédibles » et probables par rapport aux conditions expérimentales et aux conditions d'équilibre. L'objectif était ici de montrer qu'avec ce type de paramètres d'entrée, nous pouvions reproduire assez fidèlement les différences de comportements observés expérimentalement.

Les valeurs des différents paramètres d'entrée du modèle que nous avons prises sont les suivantes : le rayon de la goutte $R=0.15$ cm, la température $T=293^\circ\text{K}$, les coefficients de diffusion D_1 et D_2 ont été pris avec la même valeur de $D_1=D_2=10^{-10}$ m²/s, l'adsorption à saturation Γ_m est déduite de l'ajustement de la Figure 10 $\Gamma_m=2.2 \times 10^{-6}$ mol/m², la concentration initiale en extractant $c_0=0.05$ mol/L et le coefficient de partage entre la forme monomère et la forme de micelle inverse de l'extractant est $K_{(2,1)} = 1$. Le choix de la valeur de

ce dernier paramètre $K_{(2,1)}$ mérite d'être justifié. En effet, en se basant sur les travaux de Berthon⁴, nous prenons la valeur $N=4$ pour le nombre d'agrégation et $K_N=10\ 000$. Nous trouverons dans ce cas, en résolvant l'équation (5) avec l'équation de conservation de la masse ($[B_1]+N[B_N]=c_0$) que $K_{(2,1)}$ vaut approximativement l'unité, et c'est pour cela que nous avons pris cette valeur. Nous avons aussi choisi les valeurs suivantes pour les coefficients cinétiques :

$k_{ads}^1=0.01\text{ cm.s}^{-1}$ et $k_{ads}^2=0.001\text{ cm.s}^{-1}$. k_{des}^1 et k_{des}^2 sont déterminé par l'équation (24) du chapitre 3 et par la valeur de a et Γ_m déterminé à la Figure 10 (paragraphe 6.3.1.1.). La Figure 13 présente l'évolution de la tension interfaciale calculée par ce modèle pour les deux cas où le système est initialement équilibré ou au contraire dans le cas où les deux phases n'ont jamais été mises en contact. Nous avons également mis en regard de ces prédictions du modèle les résultats expérimentaux déjà présentés dans la Figure 11. On peut voir que le modèle prédit très bien la différence de comportement des deux cas explicités ci dessus. La comparaison directe entre la courbe expérimentale et la courbe issue du modèle est même assez bonne. On peut voir que la courbe 2 remonte un peu plus tôt que la courbe expérimentale b. Le coefficient cinétique k_{ads}^2 doit être vraisemblablement pris un peu plus petit que 0.001 cm.s^{-1} .

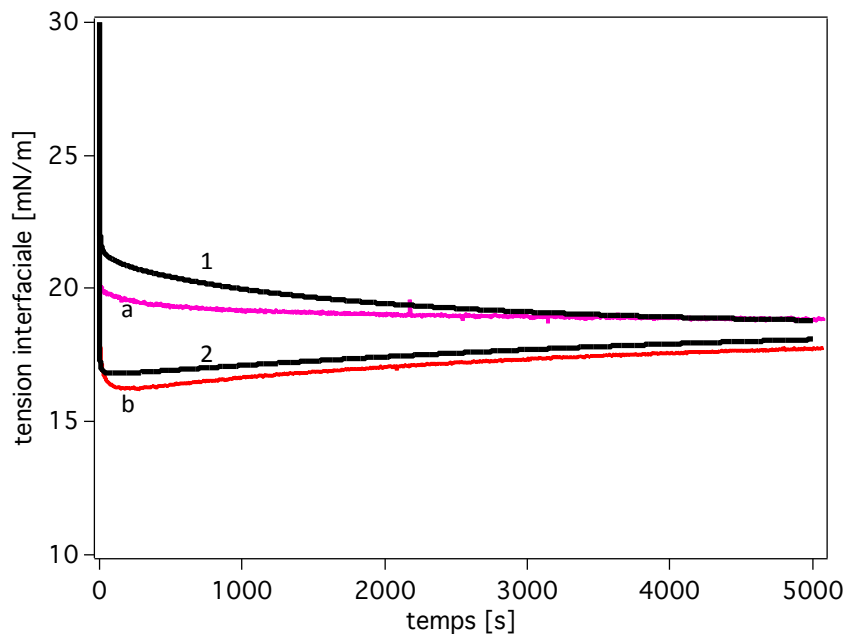


Figure 13 : Comparaison entre l'évolution de la tension interfaciale calculé par le modèle de dynamique de transfert (courbe noire 1 et 2) pour des phases liquides équilibrées (courbes 1) et des phases liquides non équilibrés (courbe 2). Les mesures expérimentales a et b correspondantes aux courbes a et b de la Figure 11.

Cette partie a donc permis de démontrer que ce modèle de dynamique de l'interface permettait d'expliquer d'une façon tout à fait satisfaisante les données expérimentales obtenues par l'enregistrement de l'évolution de la tension interfaciale au cours de transfert. Une analyse plus approfondie, comparant les résultats des simulations aux différentes conditions expérimentales permettrait de donner des valeurs des constantes cinétiques.

6.3.2 Etude du signal d'optique non linéaire

Après avoir étudié l'évolution de la tension interfaciale au cours du processus d'extraction d'acide nitrique par la malonamide, intéressons-nous à l'évolution du signal d'optique non linéaire SHG au cours de l'extraction. Le dispositif expérimental nous contraint de travailler dans une configuration géométrique avec une interface plan/plan qui diffère de celle utilisée pour mesurer la tension interfaciale (une goutte de phase organique dans une cuve de phase aqueuse). Ce dernier point est à garder en mémoire lors des interprétations, notamment des temps de diffusion. Des travaux concernant le transfert d'acide nitrique par un extractant étudié par SHG avaient été initiés en 2010. Ces études¹² concernaient un extractant de la famille des monoamides et ne sont pas présentées dans ce manuscrit. Le résultat principal de ces travaux était d'avoir montré que le transfert d'acide à travers l'interface se traduisait par un régime de forte fluctuation du signal SHG¹³. L'objectif du travail ici était donc de mieux comprendre l'origine de ces fluctuations du signal SHG. Nous allons présenter tout d'abord les protocoles expérimentaux mis en œuvre, puis nous nous intéresserons dans la seconde partie à la valeur du signal SHG mesuré dans des états d'équilibre avant de regarder, dans la dernière partie, la dynamique de transfert.

6.3.2.1 Protocoles expérimentaux

6.3.2.1.1 Protocole pour la mesure du signal SHG

La partie optique du montage est présentée sur la Figure 17 du chapitre 2. L'interface liquide/liquide est formée dans une boîte de Pétri de diamètre 5,7 cm avec 12 mL de solution aqueuse et 8 mL de solution organique pour toutes les expériences présentées. Pour les études de dynamique de transfert, deux protocoles expérimentaux ont été utilisés pour préparer le système dans son état initial. Ces deux protocoles conduisent aux mêmes états d'équilibre

mais pas nécessairement à la même dynamique de transfert comme nous le verrons par la suite. La Figure 14 donne une vision schématique des 2 protocoles (A et B) mis en place.

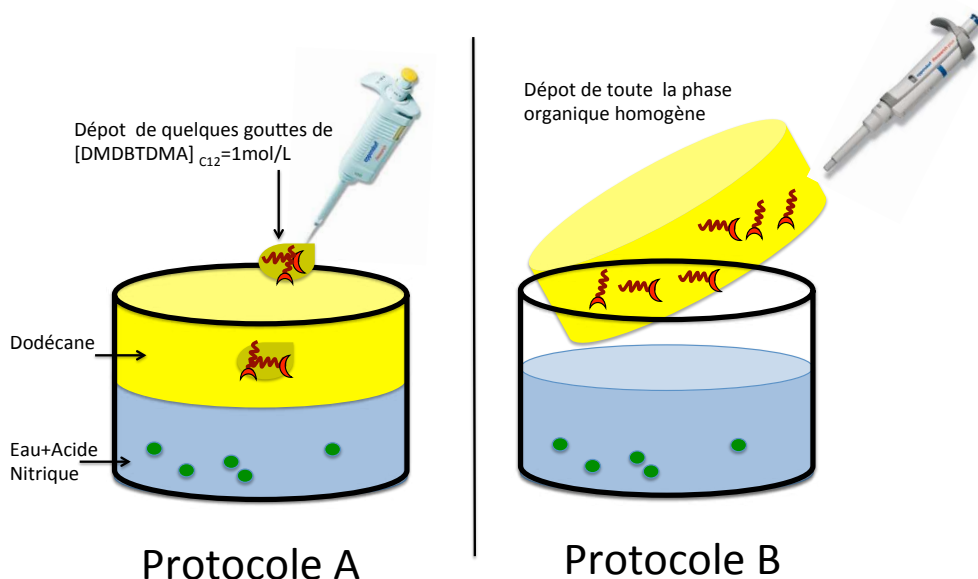


Figure 14: Protocoles utilisés pour préparer le système dans son état initial lors des études de dynamique de transfert

Le premier protocole (A) est celui qui a été utilisé à l'origine, durant toute la première partie de la thèse. Il consiste à disposer, dans la boîte de Pétri, 12 mL de phase aqueuse qui contiennent ou non de l'acide nitrique selon les cas. 8 mL de dodécane pur sont ensuite déposés par-dessus à l'aide d'une pipette. Le signal SHG peut alors être mesuré sur cette interface liquide/liquide sans extractant. A l'instant t_0 , que nous appellerons l'instant initial, une petite quantité de phase organique est retirée à l'aide d'une micro-pipette et un ajout du même volume d'une solution de DMDBTDMA dans le dodécane est effectué. Pour réaliser cet ajout, une solution de DMDBTDMA dans le dodécane à 1 mol/L a été utilisée. Enfin, cet ajout a été effectué de manière la plus homogène possible en déposant de micro quantités sur toute la surface de la phase organique. Typiquement, les volumes prélevés et injectés étaient de l'ordre de grandeur de la centaine de micro-litre. Par exemple, pour obtenir une solution finale à 0.05 mol/L de DMDBTDMA dans la phase organique, nous avons retiré 400 μ L de dodécane puis injecté 400 μ L de la solution mère de DMDBTDMA à 1 mol/L. Cette procédure présente l'avantage de pouvoir toujours renormaliser le signal SHG par le signal SHG de l'interface nue sans extractant. Il faut également noter qu'il se déroule environ 1 minute entre le moment où l'on a injecté l'extractant et le moment où le signal SHG est réellement enregistré. Ce temps correspond au temps nécessaire pour faire l'ajout de façon

homogène, et de lancer l'acquisition faisceau ouvert. On a pu vérifier qu'avec ce protocole, un ajout de dodécane pur n'a aucune influence sur l'évolution du signal SHG, ce qui est représenté sur la courbe a) de la Figure 18.

Le protocole B est différent. Le point le plus important est la constitution de l'instant initial t_0 pour la mesure. Il consiste à déposer 8 mL d'une phase organique homogène contenant déjà la DMDBTDMA dissoute sur la phase aqueuse de 12 mL. Ce protocole ne permet donc pas de renormaliser directement le signal SHG avec celui de l'interface sans extractant, mais il présente l'avantage de travailler à partir de solutions homogènes. Nous avons pu vérifier que le signal SHG à l'équilibre est identique à celui obtenu avec le protocole A.

6.3.2.1.2 Protocole pour le dosage d'acide en phase organique

Parallèlement à l'enregistrement du signal SHG, nous avons également titré la quantité d'acide nitrique présent dans la phase organique au cours du temps. Ces dosages ont été effectués exactement dans les mêmes conditions expérimentales et pourront ainsi être mis en regard des mesures du signal SHG. Pour doser l'acide nitrique présent en phase organique, nous prélevons, à divers instant t après l'injection de DMDBTDMA dans la phase organique (protocole A), une petite quantité (100 μ L) de phase organique à l'aide d'une micro-pipette. Ce prélèvement est mis en contact avec un mélange d'un tiers d'éthanol (10 mL), et de deux tiers d'eau ultra-pure (20 mL). Cette opération permet d'extraire l'acide de la phase organique afin de le doser. Puis un dosage acido-basique est effectué de façon automatique par pH-métrie (modèle 809 Titrand, Metrohm) avec une solution de NaOH à 0.01 mol/L. La quantité d'acide en phase organique au cours de l'extraction en fonction du temps est ainsi obtenue.

6.3.2.2 Etats d'équilibres

Avant de présenter les résultats sur l'évolution du signal SHG au cours du transfert d'acide, le signal SHG est étudié sur un système à l'équilibre. Comme nous l'avons déjà souligné dans le paragraphe 6.2.3.4, la molécule DMDBTDMA n'est pas à l'origine du signal SHG et c'est plutôt l'orientation des dipôles des molécules d'eau à l'interface liquide/liquide qui génère ce signal SHG. Il est donc nécessaire de quantifier la variation de la réponse SHG en fonction des différents constituants, c'est à dire l'eau, l'extractant, l'acide nitrique, le dodécane. Cette partie détaille donc la dépendance du signal SHG en fonction de la quantité de ces divers constituants dans un état d'équilibre.

6.3.2.2.1 Evolution du signal SHG en fonction de la quantité d'acide nitrique dans la phase aqueuse

La Figure 15 présente l'évolution du signal SHG à l'équilibre lorsque la quantité d'acide nitrique dans la phase aqueuse augmente. La phase organique est constituée dans cette étude uniquement de dodécane pur. Le signal SHG a été normalisé à 1 pour une interface nue eau pure/dodécane pur. Nous pouvons donc voir que plus la quantité d'acide nitrique augmente en phase aqueuse et plus le signal SHG diminue.

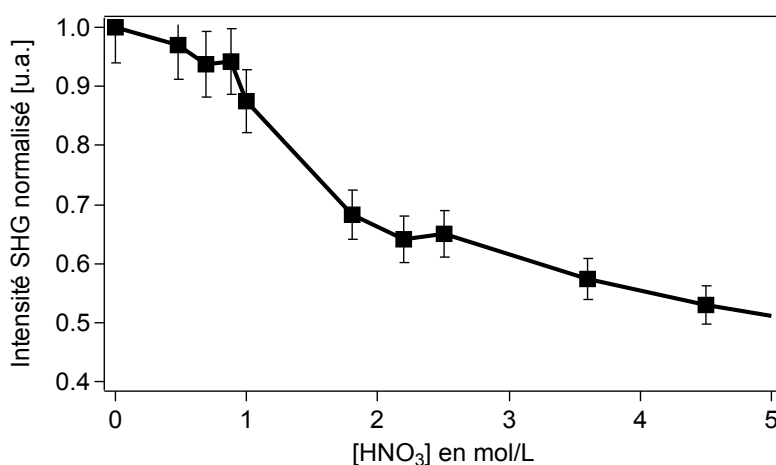


Figure 15 : Variation du signal SHG pour une interface eau/dodécane pur en fonction de la quantité d'acide nitrique dans la phase aqueuse.

Cette décroissance pourrait être expliquée par l'adsorption des ions nitrates sur l'interface^{14,15}. En effet, l'adsorption d'espèces chargées sur une interface va générer un champ électrique statique dans le volume au voisinage immédiat de la surface. Ce champ électrique statique génère alors, par un effet d'optique non linéaire du troisième ordre connu sous le nom d'effet EFISH (Electric-Field Induced Second-Harmonic Generation) une contribution supplémentaire au signal SHG^{16,17}.

6.3.2.2.2 Evolution du signal SHG en fonction de la quantité de DMDBTDMA dans la phase organique

La Figure 16 présente l'évolution du signal SHG lorsque l'on fait varier la quantité de DMDBTDMA dans la phase organique. Le signal SHG diminue alors que la concentration d'extractants augmente. On a vu au paragraphe 6.3.1 que la DMDBTDMA a un caractère

amphiphile et donc une affinité pour l'interface. On peut donc corrélérer la baisse de signal SHG avec l'adsorption de la molécule sur la surface. Qualitativement, cette diminution du signal SHG peut s'expliquer par une modification de l'arrangement des dipôles des molécules d'eau à l'interface liquide suite à l'adsorption de la malonamide. D'autre part, la quantité croissante de malonamide induit une augmentation locale de la concentration d'acide dans la phase aqueuse à proximité de l'interface. Ce second effet contribue donc certainement aussi à la diminution du signal SHG comme on a pu le voir au paragraphe précédent.

Il est également intéressant de noter que lorsqu'on augmente suffisamment la quantité d'acide et la quantité d'extractant, la phase organique se sépare en deux phases : une phase riche en extractant et une phase pauvre en extractant. Ce phénomène est couramment appelé l'apparition de la troisième phase. Lorsque le système est dans de telles conditions, le signal SHG a une valeur nulle car il n'existe plus d'interface unique et bien définie. La zone d'apparition de cette troisième phase est hachurée sur la Figure 16.

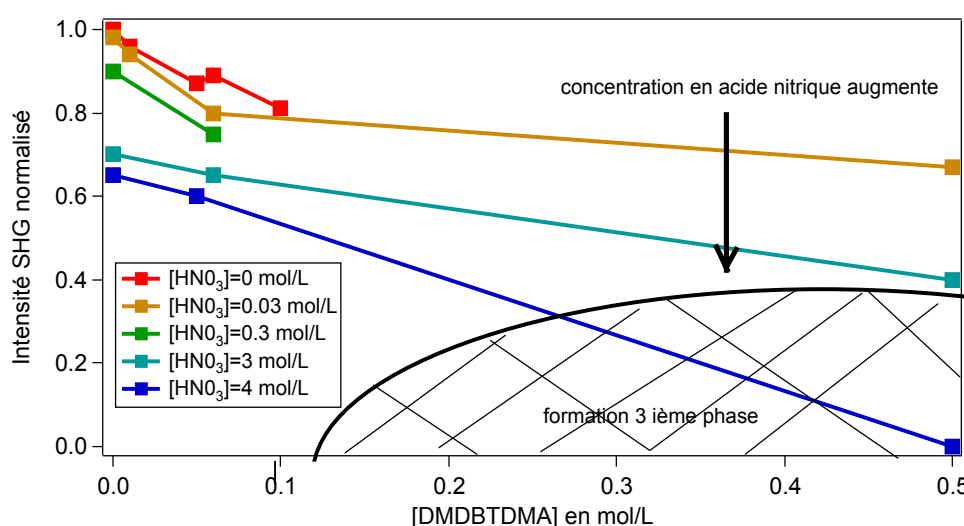


Figure 16 : Evolution du signal SHG en fonction de la quantité de DMDBTDMA dans la phase organique. Ces mesures ont été réalisées pour diverses concentrations d'acide nitrique dans la phase aqueuse. La zone hachurée sur le graphique correspond à la zone où se forme la troisième phase, le signal SHG étant nul dans ce cas.

6.3.2.2.3 Etude du signal SHG résolu en polarisation

La Figure 17 présente l'évolution du signal SHG en fonction de l'angle γ de la polarisation du laser incident pour un système qui contient 0.5 mol/L de DMDBTDMA en phase organique et une phase aqueuse constituée d'eau pure. Les rapports de tenseurs de susceptibilité obtenue par l'ajustement de ces courbes sont les suivants :

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxz}} = 5.0 \quad \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{xxz}} = 0.7 \quad (10)$$

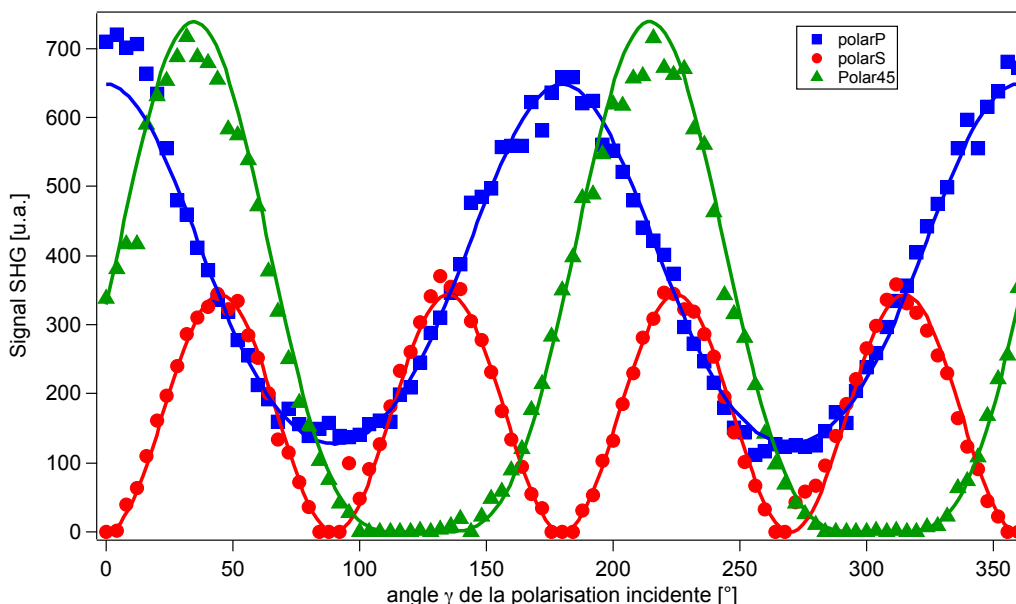


Figure 17 : Evolution du signal SHG en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente. Le système contient 0.5 mol/L de DMDBTDMA en phase organique et la phase aqueuse est constituée d'eau pure.

Ces valeurs sont proches de celles trouvées pour l'interface nue eau/dodécane, présentée au paragraphe 2.2.3.1.2 (formule 24 du chapitre 2). Cela est cohérent avec le fait que l'origine du signal SHG semble provenir de l'orientation des molécules d'eau orientées sur la surface et non de la malonamide à l'interface. L'effet de l'adsorption de malonamide sur la surface se traduit donc simplement par une diminution en valeur absolue du signal SHG.

6.3.2.3 Evolution temporelle du signal SHG après ajout de DMDBTDMA

Nous allons maintenant détailler les résultats obtenus lorsque l'on injecte de l'extractant dans la phase organique et que l'on écarte donc le système d'un état d'équilibre. Tous les résultats présentés dans cette partie 6.3.2.3 ont été obtenus en utilisant le protocole A décrit dans la partie 6.3.2.1.1. La Figure 18 présente l'évolution du signal SHG après l'ajout de 400 μ L de DMDBTDMA à 1 mol/L dans la phase organique pour des phases aqueuses

contenant diverses quantités d'acide (courbes b,c,d,e). La concentration finale en malonamide dans la phase organique est donc de 0.05 mol/L.

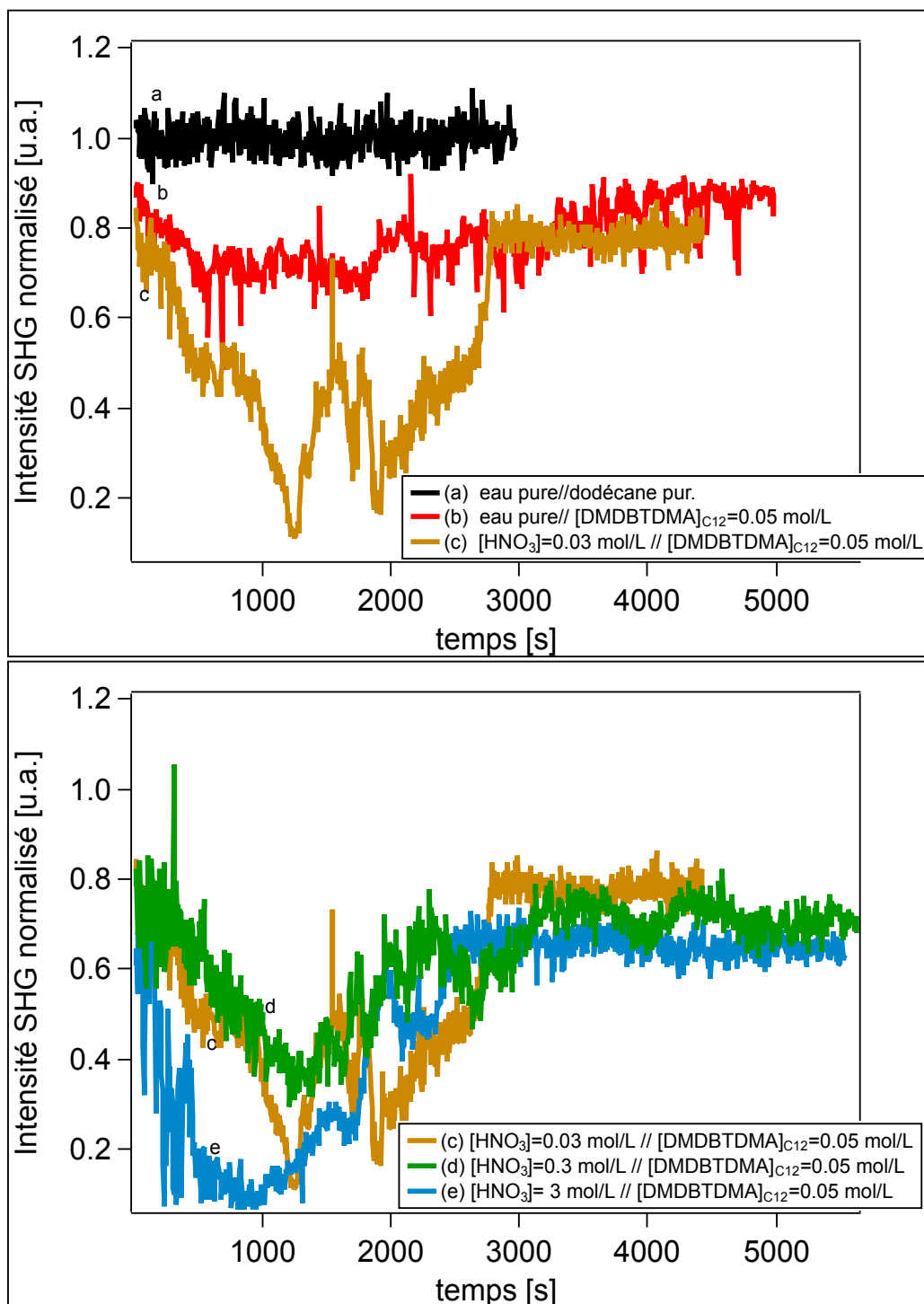


Figure 18 : Evolution du signal SHG. L'instant initial correspond à l'ajout de 400 microL de dodécane pure, la phase aqueuse ne contenant que de l'eau (courbe a) ; L'instant initial correspond à l'ajout de 400 microL de [DMDBDMA] à 1 mol/L dans le dodécane pure (courbe b,c,d,e), la phase aqueuse contenant 0mol/L de HNO₃ (b), 0.03 mol/L de HNO₃ (c), 0.3 mol/L de HNO₃ (d) et 3 mol/L de HNO₃(e).

La courbe (a) a été obtenue lorsque l'on n'ajoute aucun extractant en phase organique, montrant ainsi que le protocole d'ajout n'engendre pas de changement sur le signal SHG. Lorsque l'on ajoute l'extractant dans la phase organique alors que la phase aqueuse ne contient pas d'acide (courbe b), le signal SHG diminue légèrement avant de fluctuer un peu puis de revenir à un état d'équilibre. Cette descente initiale du signal est interprétée comme l'arrivée de l'extractant sur l'interface et la réorganisation de l'interface liquide. Quand la concentration d'acide augmente dans la phase aqueuse, la chute initiale et les fluctuations du signal SHG sont beaucoup plus prononcées (courbe c,d,e). Nous reviendrons un peu plus loin, partie 6.3.2.5, sur la descente quasi linéaire du signal entre 0 et 1000 secondes. Sur la courbe (e), le signal SHG diminue rapidement et atteint quasiment une valeur nulle. L'interprétation la plus plausible est la formation, localement sur l'interface, d'une 3^{ème} phase. Cette troisième phase n'est pas en équilibre avec le milieu volumique de la phase organique. Elle disparaît alors rapidement lorsque le système s'équilibre.

Nous avons également réalisé des mesures de dosages au cours du temps de la quantité d'acide nitrique présent en phase organique sur exactement le même système et dans les mêmes conditions expérimentales. La Figure 19 présente cette évolution sur environ 24 h pour le système e) décrit dans la Figure 18 ($[DMDBTDM]_{orga}=0.05$ mol/L et $[HNO_3]_{aq,initial}=3$ mol/L). La dérivée par rapport au temps de la concentration d'acide en phase organique représente le flux d'acide à travers l'interface.

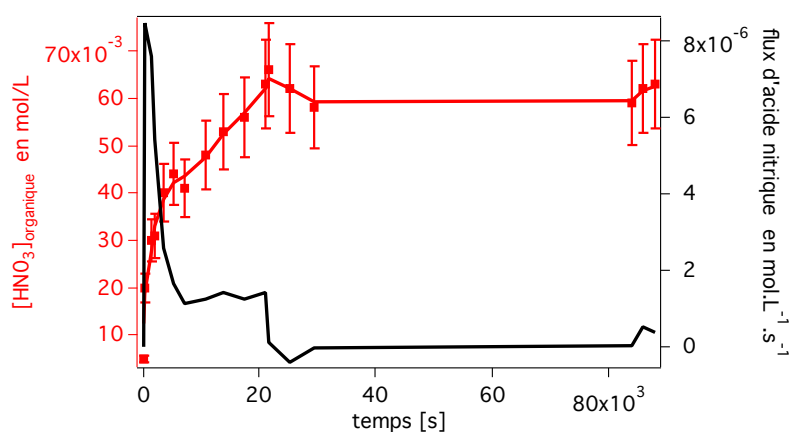


Figure 19 : En rouge, résultat du dosage en acide nitrique dans la phase organique pour un système contenant initialement $[DMDBTDM]_{orga}=0.05$ mol/L et $[HNO_3]_{aq}=3$ mol/L. En noir, dérivé temporelle de la courbe rouge qui peut s'interpréter comme le flux d'acide à travers l'interface.

Il est alors intéressant de comparer cette évolution avec l'évolution du signal SHG. La Figure 20 met en regard ces deux évolutions temporelles. Nous pouvons constater que durant les 2000 premières secondes, le signal SHG a fortement diminué et cette diminution correspond au moment où le flux d'acide à travers l'interface est maximum.

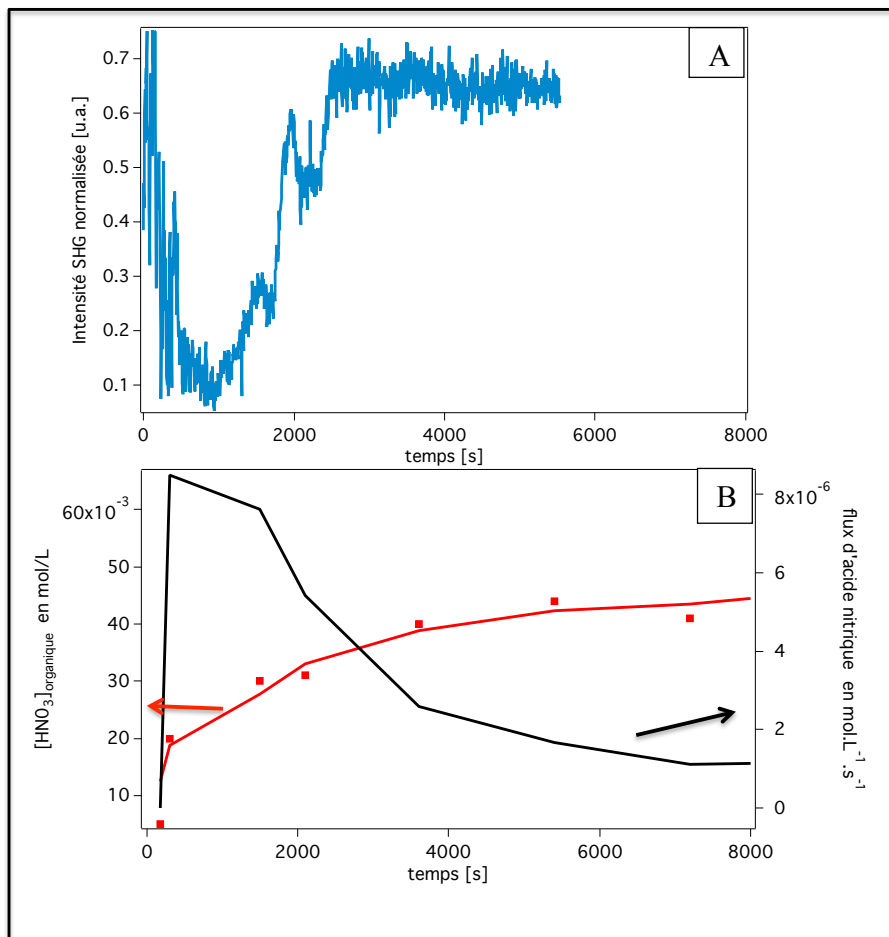


Figure 20: La figure du haut A, reproduit la courbe e) de la Figure 17. Figure du bas B, est un zoom de la Figure 19 sur les 8000 premières secondes.

Cette mise en regard des courbes de dosages d'acide avec l'évolution du signal SHG permet donc de montrer qu'il y a vraisemblablement une corrélation entre l'activité à l'interface mesurée par SHG et le flux global d'acide à travers cette interface.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution des fluctuations d'intensité SHG en fonction de la quantité d'extractants injecté dans la phase organique. La Figure 21 présente ces études dans lesquelles la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse est la même pour les trois expériences et vaut 0.03 mol/L. Nous pouvons constater que le comportement global de l'évolution du signal SHG dépend fortement de la quantité d'extractants injecté. Le régime qui donne lieu à des fluctuations les plus marquées

correspond à une concentration d'extractant d'environ 0.05 mol/L, soit une valeur légèrement inférieure à la valeur de la concentration d'agrégat critique.

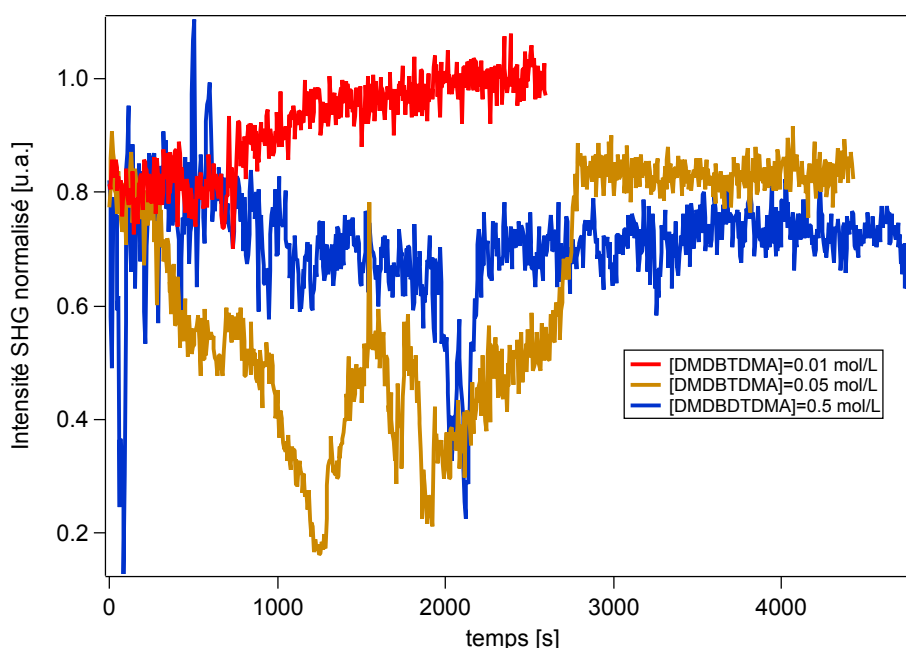


Figure 21 : Evolution du signal SHG pour diverses quantités d'extractants injecté dans la phase organique. La phase aqueuse contient 0.03 mol/L d'acide nitrique

L'allure générale de l'évolution SHG est assez reproductible comme cela est montré dans la Figure 22 où cette évolution SHG est présentée pour trois expériences réalisées dans des conditions identiques. Ces expériences confirment la diminution initiale du signal SHG, sur un peu plus de 1000s. Nous voyons ensuite apparaître un régime chaotique dont la durée est un peu plus difficile à reproduire. Nous aborderons une tentative d'explications de ces phénomènes dans la partie 6.3.2.5 et nous terminons cette partie en soulignant que ces conditions expérimentales avec 0.05mol/L de DMDBTDMA en phase organique et 0.03mol/L d'acide nitrique en phase aqueuse sont celles qui, à ce jour, donnent lieu à une évolution SHG très chaotique dont l'apparition de ce régime est très reproductible. C'est pour cette raison que nous avons focalisé nos études dans ce domaine de concentration. Il est par ailleurs assez remarquable, que ce sont ces mêmes concentrations qui mènent aussi comme on a pu le voir dans la partie 6.3.1.2 à l'évolution non monotone la plus marquée de la tension interfaciale. Voyons maintenant ce que nous observons lorsque ce même système est préparé différemment c'est à dire selon le protocole B.

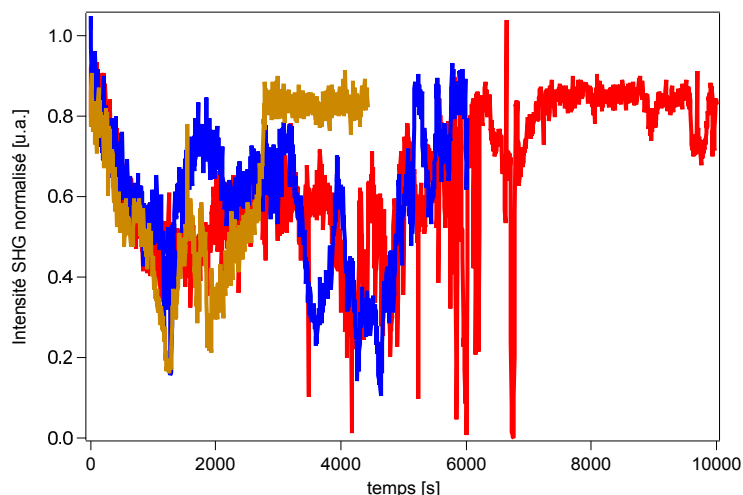


Figure 22 : Evolution du signal SHG correspondant à un ajout de 400 μL de [DMDBTDMA] à 1 mol/L dans le dodécane pure. La phase aqueuse contient 0.03 mol/L d'acide nitrique. Les trois courbes ont été obtenues exactement dans les mêmes conditions.

6.3.2.4 Comparaison des protocoles A et B : étude du transfert dans le cas de dépôt de solution homogène

La Figure 23 présente les deux évolutions du signal SHG suivant que l'on utilise le protocole A ou le protocole B décrits dans la partie. 6.3.2.1.1. Les évolutions du signal SHG sont fortement différentes. En effet dans le cas du protocole B (courbe b), on voit certes quelques fluctuations du signal SHG durant les 400 premières secondes mais le comportement global est très distinct de celui qui est obtenu en réalisant le protocole A. La façon de préparer l'état initial semble donc avoir un effet très important sur l'évolution de la dynamique de transfert. Nous allons proposer dans la partie suivante une explication à cette différence de comportement.

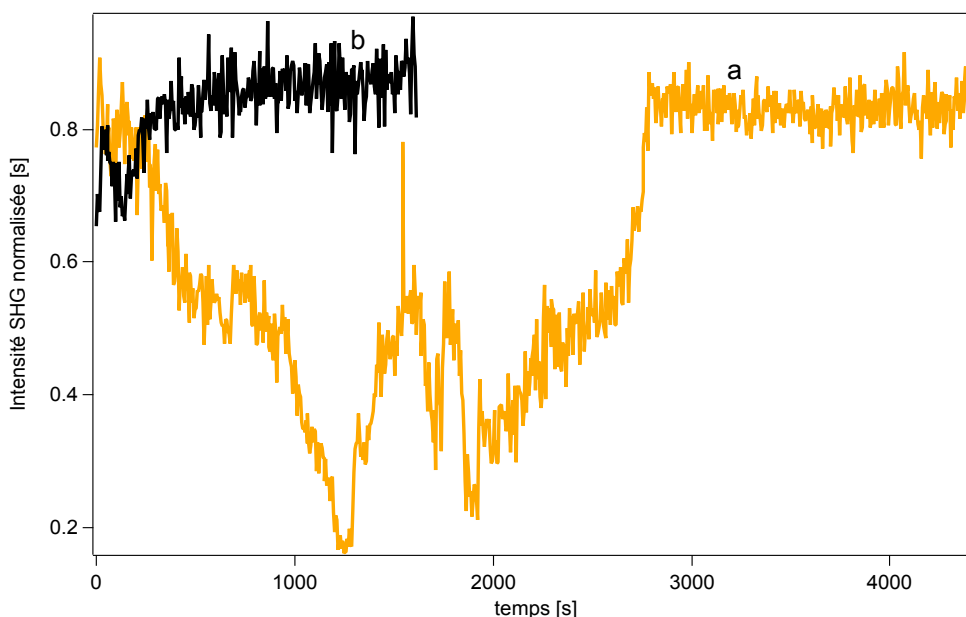


Figure 23: Courbe a (orange) : Evolution du signal SHG pour le protocole A (ajout de 400 μL à 1 mol/L avec une sous phase acide à 0.03 mol/L). Courbe b (noire) : Evolution du signal SHG pour le protocole B (dépôt directement des 8mL de la solution organique homogène à 0.05 mol/L de DMDBTDMA, la sous phase contenant 0.03 mol/L d'acide nitrique).

6.3.2.5 Interprétation des résultats

A l'heure actuelle, l'interprétation préliminaire que nous proposons pour expliquer ces différences de comportement entre les protocoles A et B est représentée de façon schématique sur les Figures 25 et 26. Nous pensons que la différence de densité entre la solution mère de DMDBTDMA par rapport au dodécane joue un rôle prépondérant. En effet, la densité de la solution mère à 1 mol/L de DMDBTDMA dans le dodécane a été mesurée au densimètre à 0.819 alors que la densité du dodécane pure est de 0.749. Cette différence engendre, lors du micro ajout de la solution mère, la chute rapide de cette solution au fond de la phase organique, soit directement sur l'interface liquide/liquide. Dès les premières secondes après l'ajout, il se crée ainsi une couche, de l'ordre de 100 microns au dessus de l'interface, couche très concentrée en extractant, (de l'ordre de 1 mol/L). Cette zone très concentrée en extractant va alors se diluer dans la phase organique sous l'effet de deux phénomènes :

- Tout d'abord, par la diffusion de l'extractant, sous sa forme initiale de monomères non complexés, due au gradient de concentration en z (représenté par la flèche 2 sur la Figure 25). Nous pouvons alors estimer le temps nécessaire à la dilution par diffusion d'une couche de 100 μm , en résolvant l'équation de Fick à une dimension voir Figure 24, en prenant un coefficient

de diffusion du DMDBTDMA dans le dodécane d'environ $5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur ayant été choisi d'un ordre de grandeur supérieure à la valeur mesurée provenant de la référence¹⁹ pour prendre en compte les effets hydrodynamiques. On peut voir que le temps caractéristique pour homogénéiser la phase liquide par diffusion est de l'ordre de 1000s.

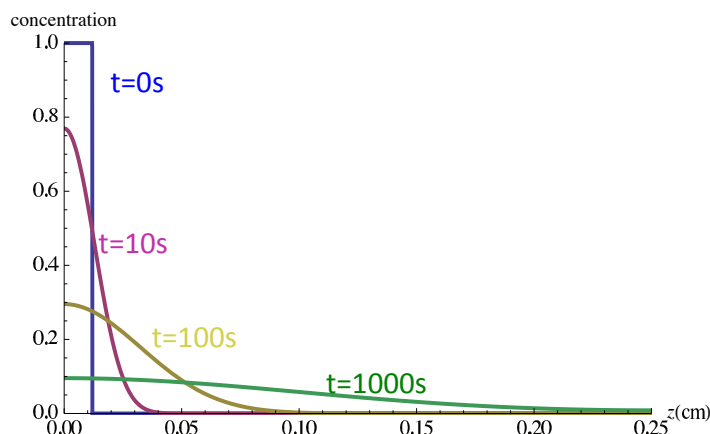


Figure 24 : Résolution de l'équation de Fick, pour une couche de 100 microns. En bleu, $t=0s$; violet $t=10s$; jaune $t=100s$; vert $t=1000s$.

- D'autre part, à cause de la complexation avec l'acide de la phase aqueuse, puis par son transfert en phase organique (représenté par la flèche 1 sur la Figure 25) sous forme d'agrégats inverses.

Il est donc possible que la décroissance initiale du signal SHG observée sur la Figure 22, provienne de la dilution de cette couche très concentrée dans la phase organique. Ce phénomène se produit de façon concomitante avec le transfert d'acide nitrique et il est donc difficile de discriminer l'origine de ces fluctuations qui proviennent vraisemblablement d'un couplage entre ces phénomènes.

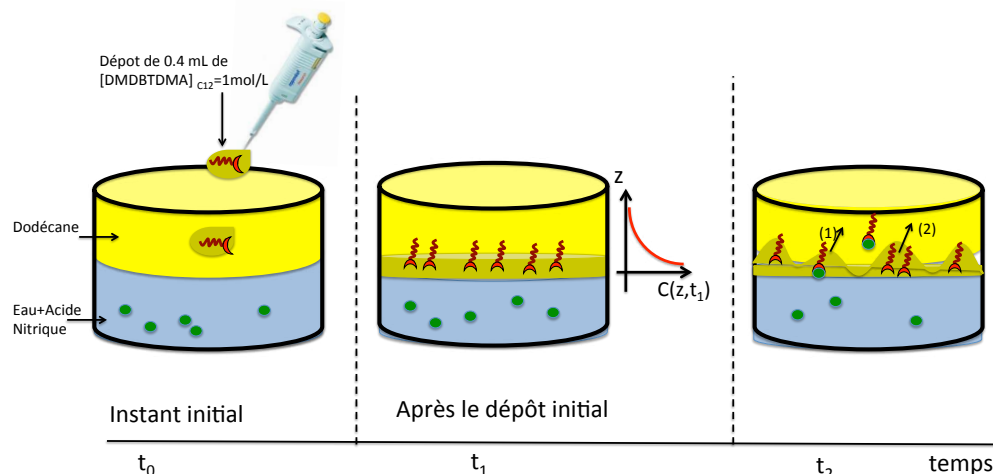


Figure 25 : Explication préliminaire du comportement du système préparé par le protocole A

Ce type de phénomène de dissolution est susceptible d'engendrer des formes complexes à l'interface²⁰. Il semble que ce phénomène soit réellement important à prendre en compte, dans la mesure où ces fluctuations ne sont pas reproduites dans le cas du protocole B. En effet, dans ce cas, les mécanismes sont certainement différents dans la mesure où il n'y a pas ce film très concentré en extractant proche de l'interface. Probablement, une petite accumulation d'extractant se produit sur l'interface, comme cela a été montré avec les mesures de tension interfaciale, mais sans commune mesure avec ce qu'il doit se passer dans le cas du protocole A.

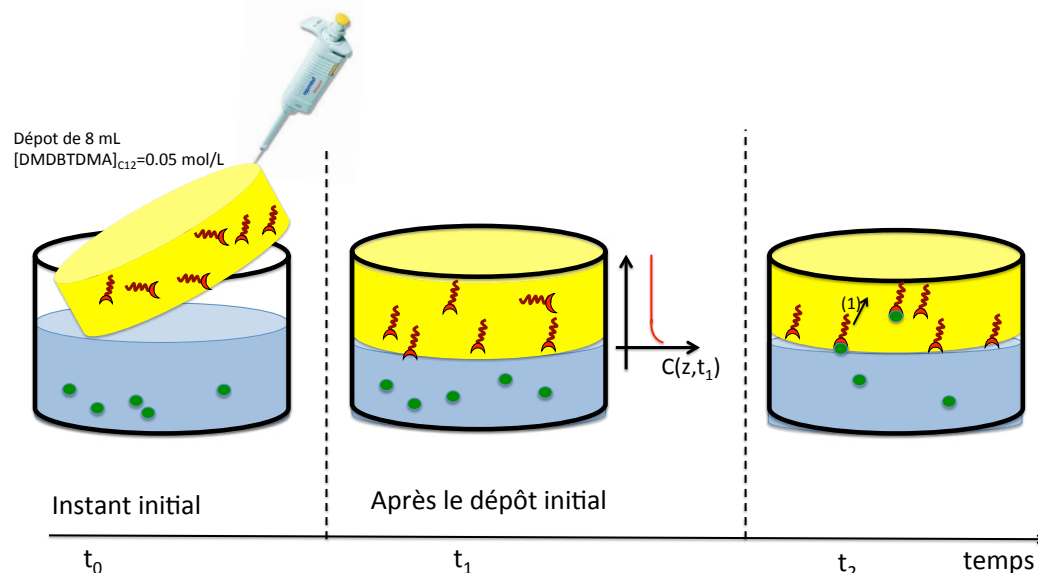


Figure 26: Explication préliminaire du comportement du système préparé par le protocole B

Ces explications préliminaires méritent qu'un certain nombre d'investigations futures soient menés pour mieux comprendre ce système dynamique. En particulier, tester autres

configurations expérimentales, telle que l'injection de l'acide nitrique en phase aqueuse à l'instant initial permettrait de confirmer ou non certaines hypothèses avancées au cours d'un stage post-doctoral sur des extractants similaires¹². Le temps et la disponibilité de la source laser nous ont manqué pour nous permettre de mener à bien l'ensemble de ces investigations. Il serait donc important, maintenant que l'ICSM va disposer de son propre montage d'optique non linéaire, de mener à bien ces études afin de présenter, dans un futur proche, des conclusions plus abouties sur ce système.

6.4 Conclusion

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que nous avons pu sonder la complexation de l'acide nitrique à l'interface air/liquide par la mesure de la pression de surface au cours de la compression d'une monocouche. Il serait certainement très intéressant d'aller plus loin dans ces analyses concernant le changement des interactions sur la surface liquide entre l'extractant complexé et l'extractant non complexé. Ce travail permettrait de mieux comprendre comment se modifient les interactions supra-moléculaires au cours de la complexation. Des études pourraient ainsi être menées en utilisant une molécule récemment synthétisée à l'ICSM, une DMBTDMA modifiée obtenue en substituant à la chaîne alkyle une chaîne fluorée. La comparaison du changement des interactions et de la complexation entre ces deux extractants sur une interface liquide serait certainement riche en enseignement.

Les études de dynamique de transfert ont permis de montrer que l'utilisation de la tensiométrie couplée à l'utilisation du modèle théorique qui a été développé pouvait être une piste intéressante pour étudier les constantes cinétiques de transfert. Cette approche, simplement effleurée dans cette thèse mériterait certainement des études plus approfondies à la fois sur le processus d'extraction mais également sur le processus de désextraction, un peu dans le même ordre d'idée que les études qui ont été présentées au chapitre 3 sur le transfert dans un sens ou dans l'autre du TritonX-100.

Enfin, concernant les études SHG, il apparaît également important de clarifier l'origine des fluctuations d'intensité SHG qui semblent résulter d'un couplage entre divers processus hydrodynamiques telles que des effets Marangoni engendré par le transfert. De plus, comme nous l'avons déjà souligné, le fait que le signal SHG diminue lorsque l'on augmente la concentration en extractant, rend les interprétations plus délicates avec ce type de technique et justifie donc pleinement le développement de systèmes mimétiques chromophores.

6.5 Bibliographie

- (1) *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, 2008.
- (2) *Cycle du combustible nucléaire avancés et gestion des déchets radioactifs*; agence pour l'énergie nucléaire ed., 2006.
- (3) Bauduin, P.; Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3776.
- (4) Berthon, L.; Testard, F.; Martinet, L.; Zemb, T.; Madic, C. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 1326.
- (5) Erlinger, C.; Belloni, L.; Zemb, T.; Madic, C. *Langmuir* **1999**, *15*, 2290.
- (6) Lefrancois, L.; Delpuech, J. J.; Hebrant, M.; Chrisment, J.; Tondre, C. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 2551.
- (7) Banc, A.; Bauduin, P.; Desbat, B.; Ly, I.; Diat, O. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 1376.
- (8) Erlinger, C.; Gazeau, D.; Zemb, T.; Madic, C.; Lefrancois, L.; Hebrant, M.; Tondre, C. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1998**, *16*, 707.
- (9) Korchowiec, B.; Orlof, M.; Sautrey, G.; Ben Salem, A.; Korchowiec, J.; Regnouf-de-Vains, J. B.; Rogalska, E. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 10427.
- (10) Sébastien, V. 2011.
- (11) Backus, E. H. G.; Bonn, D.; Cantin, S.; Roke, S.; Bonn, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 2703.
- (12) Martin-Gassin, G.; Gassin, P. M.; Couston, L.; Diat, O.; Benichou, E.; Brevet, P. F. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 19580.
- (13) Martin-Gassin, G.; Gassin, P. M.; Couston, L.; Diat, O.; Benichou, E.; Brevet, P. F. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *413*, 130.
- (14) Otten, D. E.; Petersen, P. B.; Saykally, R. J. *Chemical Physics Letters* **2007**, *449*, 261.
- (15) Wren, S. N.; Donaldson, D. J. *Chemical Physics Letters* **2012**, *522*, 1.
- (16) Bian, H.-t.; Feng, R.-r.; Xu, Y.-y.; Guo, Y.; Wang, H.-f. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 4920.
- (17) Ong, S. W.; Zhao, X. L.; Eissenthal, K. B. *Chemical Physics Letters* **1992**, *191*, 327.
- (18) Adamson, A. W.; John Wiley & Sons Inc, 1997.
- (19) Dozol, H.; Berthon, C. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 556.
- (20) Pimienta, V.; Brost, M.; Kovalchuk, N.; Bresch, S.; Steinbock, O. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 10728.

Chapitre 7 : Conclusion et perspectives

Ce travail retrace la mise en place des premières études spécifiques et ciblées sur l'interface liquide dont l'objectif est d'appréhender les mécanismes et phénomènes se produisant durant le processus d'extraction liquide/liquide. Ces études font essentiellement appel à deux techniques spécifiques de l'interface, que sont l'optique non linéaire et la tensiométrie.

Coupler ces deux techniques permet d'obtenir des informations qui i) se corroborent avec par exemple, au chapitre 4, la détermination conjointe de la quantité de molécules chromophores sDiA adsorbée sur l'interface et ii) par leur association permet d'obtenir des informations complémentaires aboutissant ainsi à une meilleure connaissance du système. Ainsi, l'aire de la tête hydrophile de la molécule PalmitateLuciférine (chapitre 5) déterminée par la mesure d'isothermes de pression de surface est compatible avec le fait que cette tête est « couchée » sur l'interface liquide comme indiqué par la SHG. Dans le même ordre d'idée, le décalage de l'isotherme de pression de surface du DiA (chapitre 4), en fonction de la nature du solvant utilisé pour le disperser, confirme l'état d'agrégation obtenue de l'analyse des autocorrélations du signal SHG. Enfin, l'intérêt de ce couplage réside également dans le fait que ces techniques permettent des mesures de l'état de l'interface liquide, in situ, en temps réel, mais sur les mêmes échelles spatiales et temporelles qui peuvent être différentes. En effet, la mesure de la tension interfaciale est une mesure globale, intégrée sur l'ensemble de la surface liquide et dont la résolution temporelle est de l'ordre de la seconde. La mesure SHG est locale, spécifique de l'interface à l'échelle moléculaire^{1,2} de l'ordre du nanomètre en direction transversale (chapitre 2) et résolue latéralement sur une taille caractéristique de l'ordre de 10-100 microns. Cette dernière technique permet de sonder des systèmes dynamiques avec une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde comme nous avons pu le voir avec l'analyse par autocorrelation (chapitre 5). Il est par ailleurs possible, avec l'optique non linéaire, de sonder des dynamiques à l'échelle de temps moléculaires, *i.e.* de l'ordre de la femto-picoseconde en utilisant des techniques de type pompe-sonde. Cet aspect n'a pas été abordé dans cette thèse, mais pourrait judicieusement être mis en œuvre pour étudier des transferts photoinduits de charge ou d'espèce chimique à travers une interface liquide-liquide par la technique de SHG résolue en temps^{3,4}.

Concernant les systèmes d'études, ce travail a débuté par l'observation de molécules modèles. Le recours à ces systèmes préliminaires simplifiés a permis d'isoler certains processus et de les étudier spécifiquement, en nous affranchissant de la complexité d'un système réel d'extraction liquide/liquide.

Dans le cas du TritonX-100 (chapitre 3), cette molécule a permis de focaliser les études exclusivement sur la dynamique de traversée de l'interface liquide/liquide sans avoir à considérer des interactions de complexation avec des ions. Ces études ont montré que la dynamique de l'interface lors du transfert de cette molécule n'est pas due uniquement à la diffusion lorsque le transfert se fait de la phase aqueuse vers la phase organique. Ce travail suggère donc qu'il serait intéressant également, à l'avenir, d'aller étudier les cinétiques de désextractions. Ce procédé, inverse de l'extraction liquide/liquide, consiste à faire passer des ions présents en phase organique vers une phase aqueuse.

Dans le même ordre d'idée, le système modèle de molécules chromophores (chapitre 4) a permis d'étudier la dynamique d'agrégats confinés sur une surface 2D sans avoir à prendre en compte le transfert à interface. Le travail préliminaire des autocorrélations SHG développé dans le cadre de cette thèse appelle maintenant des développements futurs notamment pour prendre en compte des mouvements longitudinaux à travers cette interface.

Enfin, dans le chapitre 5, l'étude de la PalmitateLuciferine, molécule mimétique imaginée et synthétisée spécifiquement pour notre problématique, est la dernière étape permettant de s'approcher de la complexité d'un vrai système d'extractant. En effet, nous nous sommes penchés dans ce chapitre, sur l'effet de la complexation de cette molécule avec un ion. Ces études initiales sur le comportement de molécules complexantes à l'interface air/liquide ouvrent désormais la voie vers les études sur la dynamique de transfert à une interface liquide/liquide.

Loin d'être des démarches qui s'éloignent de la problématique générale, l'utilisation de ces systèmes modèles s'est ensuite avérée nécessaire pour interpréter les données obtenues sur un système concret d'extractants industriels. Le modèle théorique et numérique de dynamique de transfert, développé pour le système modèle du Triton, a pu être adapté pour interpréter l'évolution de la tension interfaciale pour une malonamide durant l'extraction d'acide nitrique. La dynamique, ainsi que le changement de la nature des interactions sur la surface ont pu également être ainsi sondés par tensiométrie et par SHG.

L'ensemble de ces résultats préliminaires sur la malonamide, présenté dans le chapitre 6, constitue un encouragement à la poursuite de ces études. En effet, ce travail de thèse,

réalisé en collaboration entre l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule et l'Institut Lumière Matière de Lyon est initiateur dans l'utilisation de laser femtoseconde pour sonder une interface liquide au cours d'un procédé d'extraction liquide-liquide. Etant donné le peu de temps de présence à Lyon (environ 12 semaines pour l'ensemble de la thèse) sur le dispositif expérimental SHG, certaines de ces études méritent d'être largement approfondies. Cela pourra être bientôt réalisé étant donné qu'un montage d'optique non linéaire est en cours de réalisation à l'ICSM. La disponibilité, à Marcoule, d'une telle expérience permettra de réaliser à la fois des études plus systématiques sur ces systèmes et de pouvoir explorer une plus grande diversité de systèmes, notamment en changeant la nature des ions à extraire et les molécules extractantes. Ces premières études et conclusions relatives à la dynamique de l'interface liquide donnent une idée de la richesse de cette approche et de l'intérêt à continuer à la développer à l'avenir.

- (1) Corn, R. M.; Higgins, D. A. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 107.
- (2) Eisinger, K. B. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1343.
- (3) McArthur, E. A.; Eisinger, K. B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1068.
- (4) Martin-Gassin, G.; Villamaina, D.; Vauthey, E. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2358.

ANNEXE A : résolution numérique pour le modèle de transfert contrôlé par la diffusion

Nous allons expliquer comment nous avons résolu le système d'équations (7) à (16) donné dans le manuscrit partie 3.3.1.1. Nous avons employé exactement le schéma de discrétisation que celui détaillé par Liggieri dans la référence (15) du chapitre 3.

A partir de la substitution

$$u(r, t) = r \times c(r, t) \quad (1)$$

et après avoir introduit les variables sans dimensions

$$\rho = r / R_1, C = c / c_0, T = t D_1 / k^2, U = \rho C, G = \Gamma / \Gamma_0 \quad (2)$$

Avec

$$\Gamma_0 = \Gamma_m \frac{c_0}{c_0 + a}, \quad k = \Gamma_0 / c_0, q = k / R_1 \quad (3)$$

Le système devient:

$$\frac{dG}{dT} = -q \left. \frac{\partial(U/\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=1^-} + q \left. \frac{D_2}{D_1} \frac{\partial(U/\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=1^+} \quad (4)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = q^2 \frac{\partial^2 U}{\partial \rho^2} \quad \text{for } 0 < \rho < 1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = q^2 \frac{D_2}{D_1} \frac{\partial^2 U}{\partial \rho^2} \quad \text{for } 1 < \rho < R_2 / R_1$$

$$U(\varphi, 0) = \varphi \quad \text{for } 0 < \varphi < 1 \quad (6)$$

$$U(\varphi, 0) = 0 \quad \text{for } 1 < \varphi < R_2 / R_1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \rho} - \frac{U(\rho, T)}{\rho} \right) \bigg|_{\rho=R_2/R_1} = 0 \quad \text{and} \quad U(0, T) = 0 \quad (7)$$

Nous définissons alors X et Y comme les distances normalise à l'interface, respectivement dans les phases 1 et 2. Nous discretisons alors l'espace avec N₁ pas fixes dans la phase 1 et N₂ pas fixes dans la phase 2:

$$\Delta X = 1 / N_1 \quad (8)$$

$$X_i = 1 - (i - 1) \Delta X$$

$$\Delta Y = \frac{1}{N_2 + 1} \left(\frac{R_2}{R_1} - 1 \right) \quad (9)$$

$$Y_i = 1 + i\Delta Y$$

La discrétisation temporelle est par contre faite avec des pas variables:

$$\Delta T_j = \alpha^{j-1} \Delta T_1 \quad (10)$$

$$T_j = \frac{\alpha^{j-1} - 1}{\alpha - 1} \Delta T_1$$

Nous définissons la valeur de la fonction concentration U dans la phase 1 au $j^{\text{ème}}$ pas temporel et à la $i^{\text{ème}}$ position comme $U1_i^j = U(X_i, T_j)$ et dans la phase 2 comme $U2_i^j = U(Y_i, T_j)$.

Les conditions initiales sont écrites de la façon suivante:

$$U1_i^1 = X_i \text{ pour } i=1 \dots N1,$$

$$U2_i^1 = 0 \text{ pour } i=2 \dots N2,$$

$$U1_1^1 = 0,$$

$$U1_{N1+1}^1 = 0.$$

Les conditions aux limites sont écrites:

$$U1_{N1+1}^j = 0,$$

$$U2_1^j = K_{(2,1)} \times U1_1^j$$

$$\text{et } U2_{N2+1}^j = ((R2/R1)/((R2/R1) - \Delta Y)) \times U2_{N2}^j$$

Pour résoudre l'équation de Fick, nous avons utilisé la méthode de différence finie implicite de Crank Nicholson. Pour $i=2 \dots N_1$, nous calculons $U1^{j+1}_i$ en résolvant le système tri-diagonale:

$$\begin{pmatrix} -A & 1 & & & \\ 1 & -A & 1 & & \\ & 1 & & \dots & \\ & & & \dots & 1 \\ & & & 1 & -A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U1_2^{j+1} \\ U1_3^{j+1} \\ \dots \\ U1_{N_1-1}^{j+1} \\ U1_{N_1}^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega 1_1 - U1_1^{j+1} \\ \Omega 1_2 \\ \dots \\ \Omega 1_{N_1-1} \\ \Omega 1_{N_1} - U1_{N_1+1}^{j+1} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Où

$$A = \left(2 + \frac{2(\Delta X)^2}{q^2 \Delta T_j} \right) \quad (12)$$

et

$$\Omega 1_i = -U1_{i-1}^j + \left(2 - \frac{2}{q^2} \frac{\Delta X^2}{\Delta T_j} \right) U1_i^j - U1_{i+1}^j \quad (13)$$

La même procédure est faite dans la phase 2:

$$\begin{pmatrix} -A' & 1 & & & \\ 1 & -A' & 1 & & \\ & & \dots & & \\ & & 1 & -A' & 1 \\ & & & 1 & -A' + \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U2_2^{j+1} \\ U2_3^{j+1} \\ \dots \\ U2_{N_2-1}^{j+1} \\ U2_{N_2}^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega 2_2 - U2_1^{j+1} \\ \Omega 2_3 \\ \dots \\ \Omega 2_{N_2-1} \\ \Omega 2_{N_2} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Avec

$$A' = 2 + \frac{2}{q^2} \frac{D_1}{D_2} \frac{(\Delta Y)^2}{\Delta T_j} \quad (15)$$

$$\lambda = \left(\frac{R_2 / R_1}{R_2 / R_1 - \Delta Y} \right) \quad (16)$$

et

$$\Omega 2_i = -U2_{i-1}^j + \left(2 - \frac{2}{q^2} \frac{D_1}{D_2} \frac{\Delta Y^2}{\Delta T_j} \right) U2_i^j - U2_{i+1}^j \quad (17)$$

Cependant, comme U_1^{j+1} est encore inconnu, ce système d'équation linéaire doit être couplé avec l'équation (4) de la balance des flux. En utilisant la relation:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial \Gamma}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial T} \quad (18)$$

Nous discrétisons l'équation (4) de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\Delta T_j} \left(\frac{\partial G}{\partial C_1} \Big|_1^{j+1} + \frac{\partial G}{\partial C_1} \Big|_1^j \right) (U_1^{j+1} - U_1^j) = & \quad (19) \\ \frac{q}{2\Delta X} \left[\frac{U_2^{j+1} + U_2^j}{1 - \Delta X} - U_1^{j+1} - U_1^j + \right. & \\ \left. \frac{D_2}{D_1} \left(\frac{U_2^{j+1} + U_2^j}{1 + \Delta Y} - K_p (U_1^{j+1} + U_1^j) \right) \right] & \end{aligned}$$

où

$$\frac{\partial G}{\partial C_1} \Big|_1^{j+1} = \frac{b+1}{(1+bU_1^{j+1})^2} \quad (20)$$

et

$$\frac{\partial G}{\partial C_1} \Big|_1^j = \frac{b+1}{(1+bU_1^j)^2} \quad (21)$$

avec $b=c_0/a$. Finalement, nous pouvons trouver U_1^{j+1} en résolvant l'équation (19) du 3^{ème} degré. L'algorithme pour résoudre le système complet est donc le suivant: en commençant avec les valeurs initiales $U_1^{j+1}=U_1^j$ et $U_2^{j+1}=U_2^j$, on résout les équations linéaires (11) et (14); puis U_1^{j+1} est recalculé à partir de la valeur de U_2^{j+1} en utilisant l'équation (19). La procédure est itérée jusqu'à ce qu'une valeur stable soit obtenue pour les concentrations calculées par (11), (14) et (19).

Les valeurs numériques prises pour la discrétisations sont $N_1=500$, $N_2=5000$, $\alpha=1.02$, $\Delta T_1=10^{-6}$ s. A la fin de chaque simulation, nous vérifions que la masse totale du système n'a pas varié de plus de 1%.

Le code source, écrit en fortran 95, représente environ 500 lignes de code. Vous pouvez me contacter pour l'obtenir.

ANNEXE B : résolution numérique pour le modèle de transfert mixte contrôlé par la diffusion et une étape cinétique sur l'interface (partie 3.3.2)

Nous réalisons la même substitution que dans l'annexe A:

$$u(r, t) = r \times c(r, t) \quad (1)$$

Le système d'équation s'écrit alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1(r, t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 u_1(r, t)}{\partial r^2} \quad \text{for } 0 < r < R_1 \\ \frac{\partial u_2(r, t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 u_2(r, t)}{\partial r^2} \quad \text{for } R_1 < r < R_2 \end{aligned} \quad (2)$$

Avec ces conditions initiales dans le cas où le surfactant est initialement dissous dans la goutte:

$$\begin{aligned} u_1(r, 0) &= c_0 \times r \quad \text{for } 0 < r < R_1 \\ u_2(r, 0) &= 0 \quad \text{for } R_1 < r < R_2 \end{aligned} \quad (3)$$

Dans le cas où le surfactant est initialement dissous dans le milieu 2, les conditions initiales s'écrivent:

$$\begin{aligned} u_1(r, 0) &= 0 \quad \text{for } 0 < r < R_1 \\ u_2(r, 0) &= c_0 \times r \quad \text{for } R_1 < r < R_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Les conditions aux limites s'écrivent:

$$\begin{aligned} u_1(0, t) &= 0 \\ \left. \frac{\partial u_2}{\partial r} \right|_{r=R_2^-} - \frac{u_2(R_2, t)}{R_2} &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Sur l'interface, le flux diffusif est égal au flux d'adsorption/desorption de chaque côté de l'interface:

$$\begin{aligned} D_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial r} \Big|_{r=R_1^-} - \frac{u_1(R_1, t)}{R_1} \right) &= -\Phi_{\text{ads}}^1 + \Phi_{\text{des}}^1 \\ D_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial r} \Big|_{r=R_1^+} - \frac{u_2(R_1, t)}{R_1} \right) &= \Phi_{\text{ads}}^2 - \Phi_{\text{des}}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Nous avons gardé les mêmes notations que dans l'annexe A : X et Y sont définies comme les distances à l'interface, respectivement dans les phases 1 et 2. Nous discrétisons alors l'espace avec N_1 pas fixes dans la phase 1 et N_2 pas fixes dans la phase 2:

$$\begin{aligned} \Delta X &= R_1 / N_1 \\ X_i &= (i-1)\Delta X \\ \Delta Y &= \left(\frac{R_2 - R_1}{N_2} \right) \\ Y_i &= R_1 + (i-1)\Delta Y \end{aligned} \quad (7)$$

La discrétisation temporelle est faite maintenant avec des pas temporelles fixe:

$$T_j = j \times \Delta T \quad (8)$$

Il est important de voir que dans cet algorithme, il y a deux échelles de temps: le temps caractéristique de diffusion et le temps caractéristique sur l'interface. Le pas temporel ΔT doit être choisi très petit devant ces deux temps pour assurer la convergence de l'algorithme : $\Delta T \ll t_k$ et $\Delta T \ll t_D$ où t_k et t_D sont défini dans les équations (25) et (26) du chapitre 3 du manuscrit de thèse. Typiquement pour $k_{\text{ads}}=1 \text{ cm.s}^{-1}$ nous avons utilisé $\Delta T = 0.001 \text{ s}$.

Nous définissons la concentration dans la phase 1 comme $U1_i^j = U(X_i, T_j)$ et dans la phase 2 comme $U2_i^j = U(Y_i, T_j)$. Nous définissons la concentration dans la soussurface1 comme $\text{CSUB1}(T_j) = \text{CSUB1}_j$ et dans la soussurface 2 comme $\text{CSUB2}(T_j) = \text{CSUB2}_j$. Nous définissons l'adsorption comme $G(T_j) = G_j$.

Les conditions initiales sont (dans le cas de l'équation 3):

$$U1_i^1 = c_0 X_i \text{ pour } i=1 \dots N1,$$

$$U2_i^1 = 0 \text{ pour } i=2 \dots N2,$$

$$G_1 = 0,$$

$$CSUB1_1 = U1_{N1}^1 / (R_1 - \Delta X),$$

$$CSUB2_1 = U2_1^1 / (R_1 + \Delta Y).$$

Les conditions aux limites sont:

$$U1_1^j = 0, U1_{N1+1}^j = (R_1 / (R_1 - \Delta X)) \times U1_{N1}^j$$

$$U2_{N2+1}^j = (R_2 / (R_2 - \Delta Y)) \times U2_{N2}^j.$$

La résolution numérique des équations de diffusion dans les deux milieux volumiques sont faites sur le meme modèle que décrit dans l'annexe A: si on suppose connaître les $U1_i^j$, $U2_i^j$, $CSUB1_j$, $CSUB2_j$ et G_j au temps j , on peut calculer ces mêmes quantités au temps $j+1$. Les $U1_i^{j+1}$ sont calculés par la methode de Crank-Nicholson:

$$\begin{pmatrix} -A_1 & 1 & & & \\ 1 & -A_1 & 1 & & \\ & 1 & .. & 1 & \\ & & 1 & \left(-A_1 + \frac{R_1}{R_1 - \Delta X}\right) & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U1_2^{j+1} \\ U1_3^{j+1} \\ \vdots \\ U1_{N1}^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega 1_2 \\ \Omega 1_3 \\ \vdots \\ \Omega 1_{N1} \end{pmatrix} \quad (9)$$

avec

$$A_1 = \left(2 + \frac{2(\Delta X)^2}{D_1 \Delta T} \right) \quad (10)$$

$$\Omega 1_i = -U 1_{i-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_1} \frac{\Delta X^2}{\Delta T} \right) U 1_i^j - U 1_{i+1}^j \quad (11)$$

Pour i qui varie de i=2..N₁-1, et

$$\Omega 1_{N_1} = -U 1_{N_1-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_1} \frac{\Delta X^2}{\Delta T} \right) U 1_{N_1}^j - U 1_{N_1}^j \times \frac{R_1}{R_1 - \Delta X} \quad (12)$$

Les U 2^{j+1}_i sont calculés par la même méthode:

$$\begin{pmatrix} \left(-A_2 + \frac{R_1}{R_1 + \Delta Y} \right) & 1 & & & \\ & 1 & -A_2 & 1 & \\ & & 1 & \ddots & 1 \\ & & & 1 & \left(-A_2 + \frac{R_2}{R_2 - \Delta Y} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U 2_2^{j+1} \\ U 2_3^{j+1} \\ \vdots \\ U 2_{N_2}^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega 2_2 \\ \Omega 2_3 \\ \vdots \\ \Omega 2_{N_2} \end{pmatrix} \quad (13)$$

avec

$$A_2 = \left(2 + \frac{2(\Delta Y)^2}{D_2 \Delta T} \right) \quad (14)$$

et

$$\Omega 2_i = -U 2_{i-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_2} \frac{\Delta Y^2}{\Delta T} \right) U 2_i^j - U 2_{i+1}^j \quad (15)$$

pour i=2..N₂-1, et

$$\Omega 2_{N_2} = -U 2_{N_2-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_2} \frac{\Delta Y^2}{\Delta T} \right) U 2_{N_2}^j - U 2_{N_2}^j \times \frac{R_2}{R_2 - \Delta Y} \quad (16)$$

Connaissant les U 1^{j+1}_{N₁} et U 2^{j+1}₂, nous pouvons en déduire CSUB 1_{j+1}=U 1^{j+1}_{N₁} / (R₁-ΔX), et

CSUB 2_{j+1}=U 2^{j+1}₂ / (R₁+ΔY). On peut alors calculer

$$G_{j+1} = G_j + \Delta T \left(k_{ads}^1 \times CSUB 1_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) + k_{ads}^2 \times CSUB 2_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) - k_{des}^1 G_j - k_{des}^2 G_j \right) \quad (17)$$

Nous allons alors re-calculer la nouvelle valeur des concentrations dans les deux sous-surfaces du au transfert sur l'interface:

$$CSUB1_{j+1} = CSUB1_{j+1} + \frac{\Delta T}{\Delta X} \left(k_{ads}^1 \times CSUB1_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) - k_{des}^1 \times G_j \right) \quad (18)$$

$$CSUB2_{j+1} = CSUB2_{j+1} + \frac{\Delta T}{\Delta Y} \left(k_{ads}^2 \times CSUB2_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) - k_{des}^2 \times G_j \right) \quad (19)$$

Nous pouvons alors re-calculer les concentrations près de l'interface:

$$U1_{N_1}^{j+1} = \frac{CSUB1_{j+1}}{R1 - \Delta X} \quad (20)$$

$$U2_2^{j+1} = \frac{CSUB2_{j+1}}{R1 + \Delta Y} \quad (21)$$

Nous pouvons finalement calculer la tension interfaciale par:

$$IFT_j = \gamma_0 + RT\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) \quad (22)$$

A la fin de chaque simulation, nous vérifions que la masse totale du système n'a pas varié de plus de 1%.

ANNEXE C : Synthèse et caractérisation de la PalmitateLuciférine

1) General procedures

Chemicals and solvents were obtained from Sigma-Aldrich and used without purification.

^1H and ^{13}C NMR liquid spectra were recorded on a Bruker 400 ultrashield VS spectrometer at room temperature with DMSO- d_6 or CDCl_3 as solvent. FTIR data were obtained using an ATR crystal on a Perkin–Elmer 100 FTIR spectrophotometer. Absorption measurements were done on a Varian Cary-50 Bio UV-visible spectrophotometer, and the solvent absorption spectra were subtracted from the spectra of the analyzed samples. Gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) analyses were carried out using a Shimadzu GC-MS QP2010S system (carrier gas He, capillary column SLB-5ms (30m x 0.25 mm, 0.25 μm coating) ; 50°C (2min) / 50°C-250°C (10°C/min) / 220°C-250°C (5°C/min) / 250°C (35min)). The high resolution mass spectra HRMS (ESI +) were measured on a Micromass Q-ToF (Waters, 2001) mass spectrometer.

2) Synthesis and characterisation of 6-*O*-palmitoylluciferin (**3**) / PalmitateLuciferin (PL)

2-cyano-6-hydroxybenzothiazole (1) (Fraga, H.; Fontes, Rui.; Esteves da Silva, J. C. G.

Angew. Chem., Int. Ed. **2007**, *46*, 7031–7034)

In a round-bottom flask pyridine hydrochloride (9.5 g, 82.2 mmol) was gradually heated to 180°C followed by a slowly addition of 2-cyano-6-methoxybenzothiazole (0.5 g, 2.63 mmol). The mixture was stirred for 1h at 200°C and then the reaction mixture was cooled to 0°C, the solid residue was suspended in a 10% NaHCO_3 solution until pH~7. The crude product was filtered off and washed with cold water before drying under vacuum. The product was purified by flash chromatography on silica gel (Cyclohexan/Ethyl Acetate: 4/1) to afford **2-cyano-6-hydroxybenzothiazole** as a white solid (380 mg, 82 %)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 7.17 (m, 1H, H_{ar}), 7.59 (m, 1H, H_{ar}), 8.05 (t, 1H, H_{ar}), 10.54 (s, broad, 1H, OH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 107.14, 114.24, 119.10, 125.93, 132.84, 138.08, 145.84, 159.07; FT-IR ν (cm^{-1}) : 3202, 2917, 2849, 2228, 1601, 1570, 1460, 1429, 1236, 1140, 1129, 830; GC-MS : 20.16 min ; m/z = 176.

2-cyano-6-(palmitoyloxy)benzothiazole (2) (Toya, Y.; Takagi, M.; Kondo, T.; Nakata, H.; Isobe, M.; Goto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *10*, 2604-2610)

2-cyano-6-hydroxybenzothiazole (200 mg, 1.14 mmol) was suspended in dry CH_2Cl_2 (10 mL) and pyridine (185 μL , 2.3 mmol). The mixture was stirred under Argon during 5 min, palmitoyl chloride (380 μL , 1.25 mmol) was slowly added to the reaction mixture. The yellowish solution was stirred under Argon for 1h at room temperature. To the solution was added 10% NaHCO_3 (10 mL), the mixture was left under stirring during 10 min before extraction. The organic layer was separated and the aqueous layer washed three times with CH_2Cl_2 (3x5 mL). The combined extracts were dried over anhydrous MgSO_4 and evaporated under vacuum. The product was purified by flash chromatography on silica gel (Cyclohexan/Ethyl Acetate 4:1) to afford **2-cyano-6-(palmitoyloxy)benzothiazole** as a white solid (326 mg, 69 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.90 (t, 3H, CH_3), 1.28-1.45 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (m, 2H), 2.62 (t, 2H, CH_2COO), 7.39 (dd, 1H, H_{ar}), 7.79 (d, 1H, H_{ar}), 8.22 (d, 1H, H_{ar}); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14.12, 22.7, 24.84, 29.08 - 29.69, 31.93, 34.37, 112.74, 114.43, 122.91, 125.87, 136.11, 136.59, 149.92, 150.93, 171.91; FT-IR ν (cm^{-1}) : 2917, 2848, 2229, 1750, 1601, 1557, 1473, 1461, 1239, 1198, 1143, 1127, 938, 827; GC-MS : 57.10 min ; m/z = 239.

6-O-palmitoylluciferin (3) (Toya, Y.; Takagi, M.; Kondo, T.; Nakata, H.; Isobe, M.; Goto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *10*, 2604-2610)

2-cyano-6-(palmitoyloxy)benzothiazole (50 mg, 0.14 mmol) and cysteine hydrochloride (28.5 mg, 0.19 mmol) were slowly solubilised in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (8/6/2) then K_2CO_3 was added to the solution (26 mg, 0.19 mmol). The mixture was stirred for 10 min, the pH was adjusted to 2 with HCl 1M. Organic solvents were removed under vacuum, the resulting suspension was filtered and washed with water to give **6-O-palmitoylluciferin** (64 mg, 88 % ; single spot product on silica gel TLC $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1).

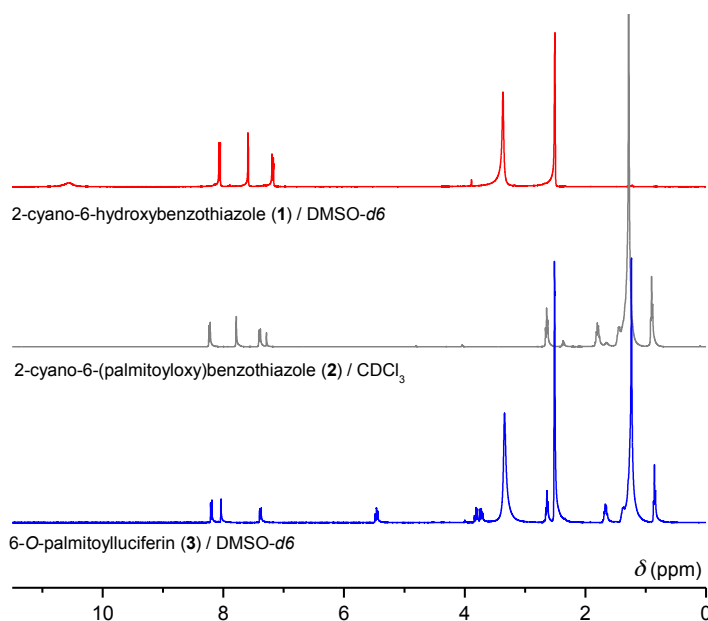
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 0.84 (t, 3H, CH_3), 1.24-1.39 (m, 24H, - CH_2 -), 1.65 (m, 2H,), 2.62 (t, 2H, CH_2COO), 3.72-3.81 (m, 2H, CH_2CH), 5.44 (t, 1H, NCHCOOH), 7.37 (dd, 1H, H_{ar}), 8.04 (d, 1H, H_{ar}), 8.19 (d, 1H, H_{ar}), 13.11 (s, broad, COOH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 14.42, 22.56, 24.78, 28.81 - 29.51, 31.75, 33.92, 35.31, 78.66, 116.35, 125.14, 136.47, 149.81, 150.87, 161.52, 164.81, 171.50, 172.34; FT-IR ν (cm^{-1}) : 2918, 2850, 1755, 1733, 1589, 1558, 1471, 1218, 1187, 1140, 1030, 864, 719; HRMS m/z (ESI): calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 519.2351 $[\text{M}-\text{H}]^+$; found 519.2357; UV-vis: characteristic band $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$ (CH_2Cl_2).

^1H NMR and FT-IR spectra of synthesized products:

1: 2-cyano-6-hydroxybenzothiazole (—)

2: 2-cyano-6-(palmitoyloxy)benzothiazole (—)

3: 6-*O*-palmitoylluciferin (—)



ANNEXE D : résolution numérique pour le modèle de transfert mixte contrôlé par la diffusion et une étape cinétique sur l'interface dans le cas d'un extractant (partie 6.3.1.3)

Nous réalisons la même substitution que dans l'annexe A et B:

$$u(r, t) = r \times c(r, t) \quad (1)$$

Il n'y a dans ce problème qu'un seul rayon R, le système d'équation s'écrit alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1(r, t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 u_1(r, t)}{\partial r^2} \quad \text{pour } 0 < r < R \\ \frac{\partial u_2(r, t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 u_2(r, t)}{\partial r^2} \quad \text{pour } 0 < r < R \end{aligned} \quad (2)$$

Si c_0 est la concentration totale de DMDBTDMA dans la phase organique, les conditions initiales s'écriront alors de la façon suivante selon que l'on considère un état initial hors équilibre (équation 8 cf chapitre 6)

$$\begin{aligned} u_1(r, 0) &= c_0 \times r \quad \text{pour } 0 < r < R \\ u_2(r, 0) &= 0 \quad \text{pour } 0 < r < R \end{aligned} \quad (3)$$

ou un état initial où les phases ont été contactées (équation 9 cf chapitre 6).

$$\begin{aligned} u_1(r, 0) &= \frac{c_0 \times r}{1 + K_{(2,1)}} \quad \text{pour } 0 < r < R \\ u_2(r, 0) &= \frac{c_0 \times K_{(2,1)} \times r}{1 + K_{(2,1)}} \quad \text{pour } 0 < r < R \end{aligned} \quad (4)$$

Les conditions aux limites s'écrivent:

$$\begin{aligned} u_1(0,t) &= 0 \\ u_2(0,t) &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Sur l'interface, le flux diffusif est égal au flux d'adsorption/desorption de chaque coté de l'interface:

$$D_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial r} \Big|_{r=R^-} - \frac{u_1(R,t)}{R} \right) = -\Phi_{\text{ads}}^1 + \Phi_{\text{des}}^1 \quad (6)$$

$$D_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial r} \Big|_{r=R_1^-} - \frac{u_2(R,t)}{R} \right) = \Phi_{\text{ads}}^2 - \Phi_{\text{des}}^2 \quad (7)$$

Nous avons gardé les mêmes notations que dans l'annexe B, mais il n'y a dans ce cas d'une seule phase : X est défini comme les distances à l'interface, Nous discrétisons alors l'espace avec N_1 pas fixes:

$$\begin{aligned} \Delta X &= R / N_1 \\ X_i &= (i-1)\Delta X \end{aligned} \quad (8)$$

La discretisation temporelle est faite également avec des pas temporels fixes:

$$T_j = j \times \Delta T \quad (9)$$

Il est important de voir que dans cet algorithme, il y a deux échelles de temps: le temps caractéristique de diffusion et le temps caractéristique sur l'interface. Le pas temporel ΔT doit être choisi très petit devant ces deux temps pour assurer la convergence de l'algorithme : $\Delta T \ll t_k$ et $\Delta T \ll t_D$ où t_k et t_D sont défini dans les équations (25) et (26) du chapitre 3 du manuscrit de thèse. Typiquement pour $k_{\text{ads}}=1 \text{ cm.s}^{-1}$ nous avons utilisé $\Delta T = 0.001\text{s}$. Nous définissons la concentration de l'extractant sous sa forme chimique 1 (c'est à dire sous forme de monomère non complexé) comme $U1_i^j = U(X_i, T_j)$ et la concentration de l'extractant sous sa forme chimique 2 (c'est à dire complexé sous forme de micelle inverse) comme $U2_i^j = U(Y_i, T_j)$. Nous définissons la concentration de l'espèce 1 dans la soussurface comme

$CSUB1(T_j)=CSUB1_j$ et dans la sous-surface 2 comme $CSUB2(T_j)=CSUB2_j$. Nous définissons l'adsorption comme $G(T_j)=G_j$.

Les conditions initiales sont (dans le cas de l'équation 3):

$$U1_i^1=c_0X_i \text{ pour } i=1\dots N_1-1,$$

$$U2_i^1=0 \text{ pour } i=1\dots N_1-1,$$

$$G_1=0,$$

$$CSUB1_1=U1_{N_1}^{N_1}/(R-\Delta X),$$

$$CSUB2_1=U2_{N_1}^{N_1}/(R-\Delta X).$$

Les conditions aux limites sont:

$$U1_1^j=0, U1_{N_1+1}^j=(R/(R-\Delta X)) \times U1_{N_1}^j$$

$$U2_{N_2+1}^j=(R/(R-\Delta X)) \times U2_{N_2}^j.$$

La résolution numérique des équations de diffusion dans les deux milieux volumiques sont faites sur le même modèle que décrit dans l'annexe A et B: si on suppose connaître les $U1_i^j$, $U2_i^j$, $CSUB1_j$, $CSUB2_j$ et G_j au temps j , on peut calculer ces mêmes quantités au temps $j+1$.

Les $U1_i^{j+1}$ sont calculés par la méthode de Crank-Nicholson:

$$\begin{pmatrix} -A_1 & 1 & & & \\ 1 & -A_1 & 1 & & \\ & 1 & \ddots & 1 & \\ & & 1 & \left(-A_1 + \frac{R}{R-\Delta X}\right) & \\ & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U1_2^{j+1} \\ U1_3^{j+1} \\ \vdots \\ U1_{N_1}^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega 1_2 \\ \Omega 1_3 \\ \vdots \\ \Omega 1_{N_1} \end{pmatrix} \quad (10)$$

avec

$$A_1 = \left(2 + \frac{2(\Delta X)^2}{D_1 \Delta T} \right) \quad (11)$$

$$\Omega 1_i = -U 1_{i-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_1} \frac{\Delta X^2}{\Delta T} \right) U 1_i^j - U 1_{i+1}^j \quad (12)$$

Pour i qui varie de i=2..N₁-1, et

$$\Omega 1_{N_1} = -U 1_{N_1-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_1} \frac{\Delta X^2}{\Delta T} \right) U 1_{N_1}^j - U 1_{N_1}^j \times \frac{R}{R - \Delta X} \quad (13)$$

Les U 2^{j+1}_i sont calculés par la même méthode:

$$\begin{pmatrix} (-A_2) & 1 & & & \\ & 1 & -A_2 & 1 & \\ & & 1 & .. & 1 \\ & & & 1 & \left(-A_2 + \frac{R}{R - \Delta X} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U 2_2^{j+1} \\ U 2_3^{j+1} \\ \vdots \\ U 2_{N_1}^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega 2_2 \\ \Omega 2_3 \\ \vdots \\ \Omega 2_{N_1} \end{pmatrix} \quad (14)$$

avec

$$A_2 = \left(2 + \frac{2(\Delta X)^2}{D_2 \Delta T} \right) \quad (15)$$

et

$$\Omega 2_i = -U 2_{i-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_2} \frac{\Delta X^2}{\Delta T} \right) U 2_i^j - U 2_{i+1}^j \quad (16)$$

pour i=2..N₁-1, et

$$\Omega 2_{N_1} = -U 2_{N_1-1}^j + \left(2 - \frac{2}{D_2} \frac{\Delta X^2}{\Delta T} \right) U 2_{N_1}^j - U 2_{N_1}^j \times \frac{R}{R - \Delta X} \quad (17)$$

Connaissant les U 1^{j+1}_{N₁} et U 2^{j+1}_{N₁}, nous pouvons en déduire CSUB 1_{j+1}=U 1^{j+1}_{N₁} / (R-ΔX), et

CSUB 2_{j+1}=U 2^{j+1}_{N₁} / (R-ΔX). On peut alors calculer

$$G_{j+1} = G_j + \Delta T \left(k_{ads}^1 \times CSUB 1_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) + k_{ads}^2 \times CSUB 2_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) - k_{des}^1 G_j - k_{des}^2 G_j \right) \quad (18)$$

Nous allons alors re-calculer la nouvelle valeur des concentrations dans les deux sous-surfaces du au transfert sur l'interface:

$$CSUB1_{j+1} = CSUB1_{j+1} + \frac{\Delta T}{\Delta X} \left(k_{ads}^1 \times CSUB1_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) - k_{des}^1 \times G_j \right) \quad (19)$$

$$CSUB2_{j+1} = CSUB2_{j+1} + \frac{\Delta T}{\Delta Y} \left(k_{ads}^2 \times CSUB2_{j+1} \times \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) - k_{des}^2 \times G_j \right) \quad (20)$$

Nous pouvons alors re-calculer les concentrations près de l'interface:

$$U1_{N_1}^{j+1} = \frac{CSUB1_{j+1}}{R1 - \Delta X} \quad (21)$$

$$U2_{N_1}^{j+1} = \frac{CSUB2_{j+1}}{R - \Delta X} \quad (22)$$

Nous pouvons finalement calculer la tension interfaciale par:

$$IFT_j = \gamma_0 + RT\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{G_j}{\Gamma_m} \right) \quad (23)$$

ANNEXE E : transformation générale entre le tenseur de susceptibilité d'ordre 2 et l'hyperpolarisabilité

Dans le chapitre 2, l'équation (21) permet de faire le lien entre les tenseurs de susceptibilité d'ordre 2 et d'hyperpolarisabilité. Dans le cas où l'on a une seule espèce chimique adsorbée sur l'interface, cette équation (21) s'écrit :

$$\tilde{\chi}^{(2)} = \frac{1}{\epsilon_0} N_s \langle \tilde{T} \rangle \tilde{\beta}$$

Il s'agit bien ici d'une équation tensorielle (c'est pour cela que nous avons mis la petite double flèche). Si l'on traduit cette équation pour chaque composante du tenseur $\tilde{\chi}^{(2)}$, nous avons que:

$$\chi_{IJK}^{(2)} = \frac{N_s}{\epsilon_0} \sum_{i,j,k=x,y,z} \langle T_{IJK}^{ijk} \rangle \beta_{ijk}$$

où I,J,K prennent les valeurs X,Y,Z (ce sont les coordonnées dans le référentiel du laboratoire) et i,j,k prennent les valeurs x,y,z (coordonnées dans le référentiel de la molécule.)

Nous avons utilisé la notation compacte qui signifie :

$$\langle T_{IJK}^{ijk} \rangle = \langle T_I^i T_J^j T_K^k \rangle$$

où T_I^i sont les éléments de la matrice T. Nous rappelons l'expression de cette matrice T donnée au chapitre 2.

$$T = \begin{pmatrix} (-\sin \psi \cos \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi) & (\cos \psi \cos \theta \sin \phi + \sin \psi \cos \phi) & \sin \theta \sin \phi \\ (-\sin \psi \cos \theta \cos \phi - \cos \psi \sin \phi) & (\cos \psi \cos \theta \cos \phi - \sin \psi \sin \phi) & \sin \theta \cos \phi \\ \sin \psi \sin \theta & -\cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'une surface de symétrie $C_{\infty v}$, nous avons montré au chapitre 2, que le tenseur $\tilde{\chi}^{(2)}$ avait que 3 composantes non nulles et indépendantes : $\chi_{xzx}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$. Si nous considérons, le cas d'une molécule de symétrie C_{2v} , on peut montrer¹ que le tenseur d'hyperpolarisabilité d'une telle molécule ne possède que 4 éléments non nul : $\beta_{xxz} = \beta_{zxx}$, β_{zxx}

et β_{zzz} . Nous allons sous couvert de ces deux hypothèses, détailler le calcul pour les diverses composantes :

$$\chi_{XZX}^{(2)} = \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle T_{XZX}^{xxz} \rangle \beta_{xxz} + \langle T_{XZX}^{xzx} \rangle \beta_{xzx} + \langle T_{XZX}^{zxx} \rangle \beta_{zxx} + \langle T_{XZX}^{zzz} \rangle \beta_{zzz} \right]$$

soit

$$\chi_{XZX}^{(2)} = \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\begin{aligned} &\langle (-\sin \psi \cos \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi) \sin^2 \theta \sin \phi \sin \psi \rangle \beta_{xxz} \\ &+ \langle (-\sin \psi \cos \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi)^2 \cos \theta \rangle \beta_{xzx} \\ &+ \langle -\sin \psi \cos \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi \rangle \sin^2 \theta \sin \phi \sin \psi \rangle \beta_{zxx} \\ &+ \langle \sin^2 \theta \cos \theta \sin^2 \phi \rangle \beta_{zzz} \end{aligned} \right]$$

Si on suppose une distribution uniforme pour l'angle ϕ , c'est à dire que $f(\theta, \psi, \phi) = f(\theta, \psi)$, en utilisant que $\langle \sin^2 \phi \rangle = 1/2$, on trouve que:

$$\chi_{XZX}^{(2)} = \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\begin{aligned} &\frac{1}{2} \langle -\cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \psi \rangle \beta_{xxz} \\ &+ \frac{1}{2} \langle (\sin^2 \psi \cos^2 \theta + \cos^2 \psi) \cos \theta \rangle \beta_{xzx} \\ &+ \frac{1}{2} \langle -\sin^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zxx} \\ &+ \frac{1}{2} \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle \beta_{zzz} \end{aligned} \right]$$

en réarrangeant les termes, on arrive à l'expression plus compacte:

$$\chi_{XZX}^{(2)} = \frac{N_s}{2\epsilon_0} \left[\langle \cos \theta \rangle \beta_{xxz} - \langle \sin^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta \rangle (2\beta_{xzx} + \beta_{zxx}) + \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle \beta_{zzz} \right]$$

Le calcul se fait alors exactement de la même façon pour les autres termes. Nous ne le détaillerons pas, mais nous nous contentons de donner le résultat :

$$\chi_{ZXZ}^{(2)} = \frac{N_s}{2\epsilon_0} \left[\langle \cos \theta \rangle \beta_{zxx} - \langle \sin^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta \rangle (2\beta_{xzx} + \beta_{zxx}) + \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle \beta_{zzz} \right]$$

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} = \frac{N_s}{\epsilon_0} \left[\langle \sin^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta \rangle (2\beta_{xzx} + \beta_{zxx}) + \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} \right]$$

(1) Brevet, P.-F. *Surface Second Harmonic Generation*; presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.

Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie.

Dans le cadre de la séparation sélective pour le traitement et la valorisation des combustibles nucléaires usés, l'extraction liquide/liquide est largement utilisée au niveau industriel. Néanmoins, ce procédé est encore mal compris en ce qui concerne les phénomènes physico-chimiques qui se produisent à l'interface liquide/liquide. Ce travail porte sur la compréhension de la dynamique de l'interface liquide nanométrique durant le transfert d'une espèce entre une phase aqueuse et une phase organique. Deux techniques expérimentales ont principalement été utilisées: la mesure de tension interfaciale et l'optique non linéaire. Ce travail a également donné lieu au développement d'un modèle numérique de dynamique de transfert de phase prenant en compte à la fois des phénomènes de transport diffusif proche de l'interface et une cinétique chimique sur l'interface décrivant les processus d'adsorption/désorption. Des systèmes modèles constitués de molécules surfactantes et/ou chromophores et/ou complexantes ont été étudiés aux interfaces air/liquide et liquide/liquide. L'adsorption/désorption, l'agrégation en surface, la complexation d'ion à une interface liquide et la structuration des systèmes ont ainsi pu être étudiées tant d'un point de vue des états d'équilibre que de la dynamique. Enfin, ces études ont été appliquées à un système d'intérêt industriel utilisé dans le procédé de dépollution DIAMEX.

Active Liquid/liquid Interfaces: contributions of non linear optics and tensiometry

Liquid-liquid extraction processes are widely used in the industrial fields of selective separation. Despite its numerous applications, the microscopic mechanisms which occur during a liquid-liquid extraction processes are really unknown specially at the liquid/liquid interface. Thus, this work deals on the understanding of the phenomena which drive the mass transfer across a liquid/liquid interface. Two experimental techniques were used in this work: dynamic interfacial tension measurement and non-linear optical experiments. Along with the use of this experimental approach, a numerical model describing the mass transfer dynamic has been developed. This model works under the assumption that both diffusion and a chemical step describing adsorption and desorption processes contribute to the global transfer kinetics. Model systems of surfactant molecules, chromophore molecules and complexing molecule were investigated at liquid/liquid and air/liquid interface. Interfacial phenomena like adsorption, surface aggregation and ion complexing were studied. Finally, the methodology developed in this work was applied to studied an extractant molecule with potential industrial application.

Mots Clefs

Interfaces liquide/liquide, génération de second harmonique, extraction liquide/liquide, optique non linéaire, tension interfaciale, surfactants, extractants, chromophores, complexation, orientation, corrélation.

Adresse des Laboratoires

Institut Lumière-Matière UMR5306
Université Claude Bernard Lyon 1
Domaine Scientifique de La Doua
Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France

Institut de Chimie Séparative de Marcoule
UMR 5257
Site de Marcoule,
Bâtiment 426 BP 17171
F-30207 Bagnols sur Cèze Cedex